

**NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI**

**ESTUDO DE PARÂMETROS DE UM PROJETO DE REATOR DE  
LEITO PARTICULADO PARA A RECUPERAÇÃO DE CHUMBO DE  
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

**Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Mecânica, Curso de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica,  
Universidade Federal do Paraná.**

**Orientador: Prof<sup>ª</sup> Dra. Maria José J. de  
Santana Ponte**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Haroldo A.  
Ponte**


**CURITIBA - 2002**

## TERMO DE APROVAÇÃO

**NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI**

### **ESTUDO DE PARÂMETROS DE UM PROJETO DE REATOR DE LEITO PARTICULADO PARA A RECUPERAÇÃO DE CHUMBO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Energia Térmica da Universidade Federal do Paraná.

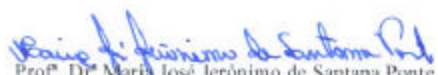
  
Prof. Dr. Carlos Henrique Marchi  
Coordenador do PG-Mec

  
Prof. Dr. Maria José Jerônimo de Santana Ponte  
Orientador

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Emanuel G. Ehrim  
Depto. de Engenharia Mecânica CEFET-PR

  
Prof. Dr. Célia Regina Granhen Tavares  
PG-DEQ-UEM

  
Prof. Dr. Maria José Jerônimo de Santana Ponte  
Departamento de Engenharia Mecânica  
Orientador

  
Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte  
Departamento de Engenharia Química  
Co-orientador

Curitiba, 15 de agosto de 2002

Dedico esta dissertação aos  
meus pais, marido e filhos, pelo  
apoio e incentivo.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família, por terem me amparado e encorajado nas horas mais difíceis desta caminhada.

A minha orientadora e amiga Prof<sup>a</sup>. Dra Maria José J.de Santana Ponte, pelas muitas horas de paciência, de apoio emocional e trabalho em meu benefício sem o qual este trabalho não seria viável.

Ao Prof. Dr. Haroldo A. Ponte, pelas diversas sugestões que muito engrandeceram este trabalho.

Ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada, onde foram realizadas todas as partes experimentais.

A meus colegas do Laboratório de Eletroquímica Aplicada, Laboratório de Fenômenos de Transportes e Laboratório de Tecnologia Ambiental, por todo o auxílio prestado.

A Capes pelo suporte financeiro prestado durante a realização deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a remoção de íon chumbo através de um eletrodo de leito particulado, simulando um efluente industrial. Avaliar o desempenho do reator através das medidas de eficiência de corrente (EC) e consumo energético (CE), obtendo as respostas desejadas como funções empíricas de segunda ordem das seguintes variáveis: vazão do fluido (Q), corrente (I), concentração de íons chumbo ( $C_{Pb}$ ) e do eletrólito suporte ( $C_{NaNO_3}$ ).

Em função da quase inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas, o Planejamento Composto Central, para a obtenção das respostas desejadas.

Para cada uma das corridas experimentais, as respostas eficiência de corrente e consumo energético foram obtidas através da concentração de íons chumbo depositada sobre as partículas do leito fluidizado durante a aplicação de corrente elétrica à célula eletroquímica pelo período de 2 horas e da queda de potencial média entre os terminais desta célula.

Os ajustes das funções foram feitos pelo método dos mínimos quadrados, sendo a significância dos coeficientes avaliada pelo teste t de Student.

A qualidade das correlações ajustadas foi verificada por meio do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ), teste F e análise de resíduos.

As equações obtidas para a eficiência de corrente e consumo energético foram as seguintes:

$$EC = 57,72 + 4,86C_{Pb} - 1,51C_{Na} - 1,53Q + 4,23I^2 - 4,80C_{Pb}C_{Na} + 4,80C_{Pb}Q + 2,24C_{Na}Q - 5,86C_{Na}I - 2,09QI$$

$$CE = 5,18 + 0,47C_{Na} - 0,95I + 0,34C_{Pb}^2 + 0,41C_{Pb}C_{Na} - 0,31C_{Pb}Q + 0,54C_{Pb}I - 0,39C_{Na}Q + 0,26C_{Na}I + 0,21QI$$

Em função das interações entre as variáveis, não foi possível avaliar diretamente a influência de nenhum dos fatores estudados sobre as respostas. Para que isso fosse possível utilizou-se a metodologia de superfície de respostas que permite a observação do comportamento de eficiência de corrente e consumo energético frente às variações da vazão, da corrente, concentração de íons chumbo e do nitrato de sódio em solução.

## ABSTRACT

The objective of this work was to study the recovery of lead ion using an fluidized bed electrode simulating an industrial effluent. The reactor performance was evaluated by the following variables: fluid outflow (Q), current (I), lead ( $C_{Pb}$ ) and support electrolyte ( $C_{NaNO_3}$ ) concentrations, and their influence on current efficiency (EC) and power consumption (CE).

Since there are almost no mathematical models fitting to the system and due to their complexity, it was decided to use a statistical technique, the Central Composed Planning, for the attainment of the desired responses as empirical functions.

For any experimental run, current efficiency and power consumption were obtained from the mass of lead deposited on surface of the fluidized particles, while electric current was applied for two hours, and from potential difference between cell terminals.

The functions fitting was made by the least square method and the significance of the coefficients was evaluated by t-Student test. The quality of the correlations was verified by using the multiple correlation coefficient or R-squared ( $R^2$ ), F-test and residual characteristics.

The following equations were obtained:

$$EC = 57,72 + 4,86C_{Pb} - 1,51C_{Na} - 1,53Q + 4,23I^2 - 4,80C_{Pb}C_{Na} + 4,80C_{Pb}Q + 2,24C_{Na}Q - 5,86C_{Na}I - 2,09QI$$

$$CE = 5,18 + 0,47C_{Na} - 0,95I + 0,34C_{Pb}^2 + 0,41C_{Pb}C_{Na} - 0,31C_{Pb}Q + 0,54C_{Pb}I - 0,39C_{Na}Q + 0,26C_{Na}I + 0,21QI$$

It is not possible evaluating directly the influence of the individual parameters on the responses due to the interactions among the variables. Then,

response surfaces were plotted in order to get the current efficiency and power consumption behavior when values of outflow, current, concentration of sodium nitrate and lead ion were changed.



## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>xii</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE A INTOXICAÇÃO PELO CHUMBO .	4
2.1.1 Exposição Ambiental ao Chumbo.....	4
2.2 ASPECTOS TEÓRICOS .....	6
2.2.1 Potencial do eletrodo .....	8
2.2.2 Sobrepotencial do eletrodo.....	11
2.3 ELETRODOS DE LEITO PARTICULADO (ELP) .....	12
2.3.1 Considerações gerais .....	12
2.3.2 Evolução do eletrodo de leito particulado.....	16
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
3.1 MATERIAIS.....	25
3.1.1 Equipamentos.....	25
3.1.2 Reator Eletroquímico .....	27
3.1.3 Voltametrias .....	29
3.1.4 Sistema sólido-fluido .....	29
3.2 MÉTODOS .....	30
3.2.1 Planejamento Experimental .....	30
3.2.1.1 Planejamento Composto Central .....	31
3.2.2 Realização dos experimentos.....	37
3.2.3 Tratamentos dos dados .....	39
3.2.3.1 Tratamento preliminar dos dados.....	39

3.2.3.2	Ajuste da eficiência de corrente e consumo energético como equações de segunda ordem.....	40
<b>CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS .....</b>		<b>48</b>
4.1	ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO $Pb^{+2}$ NAS SOLUÇÕES .....	48
4.1.1	Variação da concentração de íons chumbo .....	50
4.1.2	Variação da concentração do eletrólito suporte.....	52
4.2	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DAS SOLUÇÕES .....	54
4.2.1	Variação da concentração do íon chumbo ( $Pb^{+2}$ ).....	54
4.2.2	Variação da concentração do eletrólito suporte.....	55
4.3	EFICIÊNCIA DE CORRENTE .....	56
4.3.1	Resultados Obtidos.....	56
4.3.1.1	Ajuste da eficiência de corrente como funções das variáveis.....	58
4.3.2	Análise da Eficiência de Corrente.....	61
4.3.3	Análise das Superfícies de Resposta.....	62
4.4	CONSUMO ENERGÉTICO .....	88
4.4.1	Resultados Obtidos.....	88
4.4.1.1	Ajuste da equação para o consumo energético.....	89
4.4.2	Análise do Consumo Energético.....	93
4.4.3	Análise das Superfícies de Resposta.....	93
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....</b>		<b>119</b>
<b>CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES .....</b>		<b>122</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>123</b>
<b>APÊNDICE I - Fotografia do Reator utilizado .....</b>		<b>127</b>
<b>APÊNDICE II - Equações correspondentes às superfícies de respostas para a Eficiência de Corrente .....</b>		<b>128</b>

<b>APÊNDICE III – Equações correspondentes às superfícies de respostas para o Consumo Energético.....</b>	<b>129</b>
<b>APÊNDICE IV – Tabela da distribuição de F para <math>\alpha = 0,1\%</math>.....</b>	<b>130</b>
<b>APÊNDICE V – Tabela da distribuição de t de Student com <math>\alpha</math> graus de liberdade .....</b>	<b>131</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3	MATRIZ DE PLANEJAMENTO.....	37
TABELA 3.1	CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS.....	39
TABELA 3.2	TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) .....	46
TABELA 4.1	VALORES DE CONCENTRAÇÕES DE Pb/Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> E NaNO <sub>3</sub> .....	51
TABELA 4.2	VALORES DOS NÚMEROS DE REYNOLDS, SHERWOOD, SCHMIDT E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM.....	55
TABELA 4.3	RESULTADOS OBTIDOS PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE.....	57
TABELA 4.4	COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (17) .....	58
TABELA 4.5	COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (18) .....	59
TABELA 4.6	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO (19) .....	60
TABELA 4.7	RESULTADOS OBTIDOS PARA CONSUMO ENERGÉTICO.....	89
TABELA 4.8	COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (20) .....	90
TABELA 4.9	COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (21) .....	91
TABELA 4.10	ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO (22).....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.2.1	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA D UMA PLACA DE COBRE IMERSA EM UMA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE.....	8
FIGURA 2.2.2	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DA PLACA DE COBRE APRESENTADA NA FIGURA 2.2.1 .....	9
FIGURA 2.2.3	REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DE POTENCIAL COM A DISTÂNCIA, NA REGIÃO DA SUPERFÍCIE DA PLACA DE COBRE DA FIGURA 2.2.1, PARA O CASO EM QUE NÃO EXISTE ADSORÇÃO ESPECÍFICA .....	10
FIGURA 2.3.1	CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL.....	14
FIGURA 2.3.2	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE O FLUXO DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (A) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; (B) ELETRODOS DE FLUXOS PERPENDICULARES .....	18
FIGURA 3.1.1	ESQUEMADA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA.....	26
FIGURA 3.1.2	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA DE ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO .....	28
FIGURA 3.2.1	MATRIZ DE PLANEJAMENTO.....	34
FIGURA 3.2.2	DECOMPOSIÇÃO DO DESVIO EM RELAÇÃO À MÉDIA GLOBAL, $(y_i - \bar{y})$ , NA SOMA DAS PARCELAS $(y_i - \hat{y}_i)$ E $(\hat{y}_i - \bar{y})$ .....	44
FIGURA 4.1.1	VOLTAMOGRAMA PARA O SISTEMA $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3$ $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ OBTIDO COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	49
FIGURA 4.1.2	VOLTAMOGRAMA DO SISTEMA $\text{Pb}/\text{NaNO}_3$ , PARA DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE $\text{NaNO}_3$ , OBTIDO COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	50
FIGURA 4.1.3	VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES I E III PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	51
FIGURA 4.1.4	VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES II E IV PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	52
FIGURA 4.1.5	VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES V, VIII E IX PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	52
FIGURA 4.1.6	VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES I E II PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	53
FIGURA 4.1.7	VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES III E IV PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	53
FIGURA 4.1.8	VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES V, VI E VII PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE $10 \text{ mV/s}$ .....	54
FIGURA 4.3.1	VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO (19) .....	60
FIGURA 4.3.2	DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO (19) .....	60
FIGURA 4.3.3	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{\text{Na}} = -2$ ). (a) $C_{\text{Pb}} = -2$ , (b) $C_{\text{Pb}} = 0$ e (c) $C_{\text{Pb}} = 2$ .....	65
FIGURA 4.3.4	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{\text{Pb}} = 2$ ). (a) $C_{\text{Na}} = -2$ , (b) $C_{\text{Na}} = 0$ e (c) $C_{\text{Na}} = 2$ .....	67
FIGURA 4.3.5	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{\text{Na}} = -2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	69
FIGURA 4.3.6	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CORRENTE ( $I = 2$ ). (a) $C_{\text{Na}} = -2$ , (b) $C_{\text{Na}} = 0$ e (c) $C_{\text{Na}} = 2$ .....	71
FIGURA 4.3.7	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CORRENTE ( $I = 2$ ). (a) $C_{\text{Pb}} = -2$ , (b) $C_{\text{Pb}} = 0$ e (c) $C_{\text{Pb}} = 2$ .....	73
FIGURA 4.3.8	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{\text{Pb}} = 2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	75

FIGURA 4.3.9	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na} = -2$ ). (a) $Q = -2$ , (b) $Q = 0$ e (c) $Q = 2$ .....	77
FIGURA 4.3.10	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA VAZÃO ( $Q = 2$ ). (a) $C_{Na} = -2$ , (b) $C_{Na} = 0$ e (c) $C_{Na} = 2$ .....	79
FIGURA 4.3.11	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA VAZÃO ( $Q = 2$ ). (a) $C_{Pb} = -2$ , (b) $C_{Pb} = 0$ e (c) $C_{Pb} = 2$ .....	81
FIGURA 4.3.12	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{Pb} = 2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	83
FIGURA 4.3.13	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CORRENTE ( $I = 2$ ). (a) $Q = -2$ , (b) $Q = 0$ e (c) $Q = 2$ .....	85
FIGURA 4.3.14	EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA VAZÃO ( $Q = 2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	87
FIGURA 4.4.1	VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO (22) .....	92
FIGURA 4.4.2	DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO (22) .....	92
FIGURA 4.4.3	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na} = -2$ ). (a) $C_{Pb} = -2$ , (b) $C_{Pb} = 0$ e (c) $C_{Pb} = 2$ .....	96
FIGURA 4.4.4	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{Pb} = 2$ ). (a) $C_{Na} = -2$ , (b) $C_{Na} = 0$ e (c) $C_{Na} = 2$ .....	98
FIGURA 4.4.5	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na} = -2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	100
FIGURA 4.4.6	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CORRENTE ( $I = 2$ ). (a) $C_{Na} = -2$ , (b) $C_{Na} = 0$ e (c) $C_{Na} = 2$ .....	102
FIGURA 4.4.7	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CORRENTE ( $I = 2$ ). (a) $C_{Pb} = -2$ , (b) $C_{Pb} = 0$ e (c) $C_{Pb} = 2$ .....	104
FIGURA 4.4.8	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{Pb} = 2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	106
FIGURA 4.4.9	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na} = -2$ ). (a) $Q = -2$ , (b) $Q = 0$ e (c) $Q = 2$ .....	108
FIGURA 4.4.10	CONSUMO ENERGÉTICO PARA VAZÃO ( $Q = 2$ ). (a) $C_{Na} = -2$ , (b) $C_{Na} = 0$ e (c) $C_{Na} = 2$ .....	110
FIGURA 4.4.11	CONSUMO ENERGÉTICO PARA VAZÃO ( $Q = 2$ ). (a) $C_{Pb} = -2$ , (b) $C_{Pb} = 0$ e (c) $C_{Pb} = 2$ .....	112
FIGURA 4.4.12	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{Pb} = 2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	114
FIGURA 4.4.13	CONSUMO ENERGÉTICO PARA CORRENTE ( $I = 2$ ). (a) $Q = -2$ , (b) $Q = 0$ e (c) $Q = 2$ .....	116
FIGURA 4.4.14	CONSUMO ENERGÉTICO PARA VAZÃO ( $Q = 2$ ). (a) $I = -2$ , (b) $I = 0$ e (c) $I = 2$ .....	118

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$	-	Concentração dos cátions em solução (mol)
$C_{Na}$	-	Concentração de $NaNO_3$ na solução eletrolítica (g/l)
$C_{Pb}$	-	Concentração de $Pb/Pb(NO_3)_2$ na solução eletrolítica (ppm)
$CE$	-	Consumo energético ( $kW.h.kg^{-1}$ )
$d_p$	-	Diâmetro da partícula (m)
$EC$	-	Eficiência de corrente (%)
$ELP$	-	Eletrodos de leito particulado
$E_{eq}$	-	Potencial de equilíbrio (mV)
$E'^0$	-	Potencial formal (V), isto é, o potencial do eletrodo, com relação ao de referência, quando a concentração da solução é igual a 1 molar e considera-se o efeito da constante de proporcionalidade do coeficiente de atividade.
$E_m$	-	Potencial do metal (V)
$E_{sol}$	-	potencial da solução (V)
$E_{pico}$	-	Potencial de pico (mV)
$F$	-	Constante de Faraday ( $96487 A.s.mol^{-1}$ )
$F$	-	Valor da estatística F (distribuição F de Snedecor)
$F_c$	-	Valor da estatística F calculado
$F_t$	-	Valor da estatística F tabelado
$G$	-	Número de pontos na porção fatorial do planejamento
$H_0$	-	Hipótese nula
$H_1$	-	Hipótese alternativa
$I$	-	Corrente aplicada ao sistema (A)
$i$	-	Densidade de corrente ( $A/cm^2$ )
$i_{lim}$	-	Densidade de corrente limite ( $mA/cm^2$ )
$i_{pico}$	-	Densidade de corrente de pico ( $mA/cm^2$ )

k	-	Número de fatores (variáveis utilizadas no PCC)
L	-	Soma dos quadrados dos $\epsilon$
$M_i$	-	Massa iônica da espécie i
n	-	Número de pontos experimentais
n	-	Número de cargas envolvidas na reação
$n_0$	-	Número de pontos centrais, isto é, número em que todas as variáveis estão em seu nível intermediário
p	-	Número de parâmetros no modelo ajustado
PCC	-	Planejamento Composto Central
PEH	-	Plano Externo de Helmholtz
PIH	-	Plano Interno de Helmholtz
Q	-	Vazão ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
q	-	elementos não nulos fora da diagonal principal da matriz $X^t.X$
R	-	Constante dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )
$R^2$	-	Coeficiente de correlação múltipla
Re	-	Número de Reynolds
REL P	-	Reator Eletroquímico de Leito Particulado
Sc	-	Número de Schmidt
Sh	-	Número de Sherwood
$SQ_r$	-	Soma quadrática devido aos resíduos
$SQ_R$	-	Soma quadrática devido à regressão
$SQ_T$	-	Soma quadrática total
t	-	Estatística t de Student (calculada ou tabelada)
T	-	Número de pontos adicionados ao planejamento de modo a estimar os coeficientes de 2ª ordem
T	-	Temperatura da solução (K)
v	-	velocidade (m/s)
V	-	Queda de potencial da célula (V)



$X$	-	Matriz das variáveis
$X_i$	-	Valor da variável codificada
$X_j$	-	Valor da variável codificada
$Y$	-	Matriz formada pelas respostas das corridas experimentais
$Y_u$	-	Valor da resposta no $u$ -ésimo experimento
$y_i$	-	Valor observado
$\bar{y}$	-	Média de todas as observações
$\hat{y}_i$	-	Valor predito
$z_i$	-	Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica

## SÍMBOLOS GREGOS

$\alpha$	-	Valor codificado correspondente ao nível mais alto assumido pelas variáveis durante os experimentos
$\beta$	-	Matriz dos coeficientes da equação ajustada
$\beta_i$	-	Coefficiente da variável $X_i$ na equação empírica de ajuste
$\beta_{ii}$	-	Coefficiente do termo de segunda ordem na equação de ajuste
$\beta_{ij}$	-	Coefficiente do termo correspondente à interação entre as variáveis $X_i$ e $X_j$
$\Delta m$	-	Massa depositada no intervalo de tempo $\Delta t$ (g)
$\Delta t$	-	Intervalo de tempo em que a corrente foi aplicada ao sistema (s)
$\varepsilon$	-	Matriz do erro aleatório
$\varepsilon_u$	-	Erro aleatório para o $u$ -ésimo experimento
$\varphi$	-	Nível de significância do teste de hipótese
$\eta$	-	Sobrepotencial (V)
$\phi_M$	-	Potencial do metal (V)
$\phi_S$	-	Potencial da solução (V)
$\tilde{o}$	-	Graus de liberdade

## SOBRESCRITOS

<sup>t</sup> – Indica matriz transposta

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

O chumbo é um elemento abundante em toda a crosta terrestre e sua utilização já ocorria em épocas bem antigas. Ao longo do tempo, seu manuseio tem aumentado progressivamente. Quando em grandes concentrações, o contato humano com esse metal pode levar a distúrbios de praticamente todas as partes do organismo - sistema nervoso central, sangue e rins – culminando com a morte. Em doses baixas, há alteração na produção de hemoglobina (molécula presente nas células vermelhas do sangue, responsável pela ligação dessas células ao oxigênio) e processos bioquímicos cerebrais. Isso leva a alterações psicológicas e comportamentais sendo a diminuição da inteligência um dos efeitos [BULLETIN OF THE WORLD HEALTH ORGANIZATION (2000)].

De acordo com MCGINN (2001), produtos químicos como chumbo, mercúrio e pesticidas como organofosfatos (cerca da metade de todos os inseticidas utilizados nos Estados Unidos) estão entre os mais tóxicos da Terra, mas até agora faltavam dados mais abrangentes.

Um estudo recente da Academia Nacional de Ciência dos EUA, indica que em cada quatro problemas que afetam o desenvolvimento e comportamento das crianças hoje, um pode estar relacionado a fatores genéticos e ambientais incluindo compostos neurotóxicos como chumbo, mercúrio e pesticidas com organofosfato.

Mesmo assim, toneladas de metais tóxicos são lançadas todos os anos nos efluentes das indústrias ou diretamente na atmosfera. A recuperação destes metais pesados, tais como o Fe, Cu, Al, Sn, Ni, Cd, Cr, Mg, Zn, Mn, V, B, Hg e Pb, tem sido intensificada por problemas de ordem econômica e, principalmente, ecológica

Estes efluentes mesmo com baixas concentrações de metal são considerados efluentes tóxicos. Uma solução ideal para este problema seria um processo que

recuperasse e reciclasse tanto o metal quanto a água. Segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) Resolução nº 20 – de 18 de junho de 1986, artigo 21, os valores máximos admissíveis de chumbo que pode ser lançado direta ou indiretamente, nos corpos de água é de 0,5 mg/l.

Os métodos clássicos adotados atualmente estão se tornando cada vez mais inviáveis devido à grande quantidade de subprodutos a serem recuperados e também por apresentarem um alto custo para as indústrias devido ao uso de grande quantidade de reagentes químicos e à área necessária para estocagem de grande quantidade de lama formada por decantadores, ocupando muito espaço na área industrial. A disposição dessa lama no meio ambiente, atualmente, acarreta enormes penas previstas pela lei.

Os métodos mais usualmente utilizados consistem das seguintes operações:

- abaixamento do PH;
- adição de vários reagentes químicos;
- floculação;
- coagulação;
- sedimentação;
- clarificação;
- filtração;
- extração por solvente e
- processo com membrana seletiva.

Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens embora nenhuma delas recicle o metal diretamente.

Uma opção que vem se tornando cada vez mais viável é o método de recuperação desses metais de soluções diluídas utilizando o processo de eletrodeposição em eletrodos de leito particulado (ELP) ou tridimensional (ELT).

O objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho deste reator (ELP ou ELT) através de medidas de eficiência de corrente e consumo energético simulando a

concentração de íons chumbo na solução de trabalho para valores bem próximos àqueles encontrados em efluentes industriais. Os parâmetros de trabalho que foram considerados são: concentração de íons chumbo  $[Pb/Pb(NO_3)_2]$  na solução eletrolítica, do eletrólito suporte ( $NaNO_3$ ), vazão (Q) e corrente (I) aplicada ao reator.

A fim de se verificar a influência destas variáveis, foi utilizada a técnica do planejamento composto central (PCC), buscando como função resposta à eficiência de corrente (EC) e o consumo energético (CE). Esse tipo de planejamento oferece como vantagem adicional sobre o convencional o fato de que cada fator a ser estudado é avaliado com a manutenção das demais constantes e também a possibilidade da variação de mais de um fator simultaneamente e, além disso, possibilita a avaliação de possíveis interações entre eles.

A fim de obter embasamento teórico para a realização deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica que estão contidas no Capítulo 2, em que se fez um levantamento dos estudos realizados em eletrodeposição de metais utilizando os eletrodos de leito particulados.

No Capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas, o aparato experimental empregado e as técnicas de tratamento de dados.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no presente trabalho.

No Capítulo 5 são feitos os comentários finais e as conclusões sobre o trabalho.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas às sugestões decorrentes deste trabalho.

## **CAPÍTULO 2**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE A INTOXICAÇÃO PELO CHUMBO**

De acordo com o BULLETIN OF THE WORLD HEALTH ORGANIZATION (2000), há uma longa história sobre a intoxicação pelo chumbo nos alimentos e bebidas. No Império Romano era comum, devido ao fato de serem os canos feitos de chumbo, assim como os vasos onde se guardavam os vinhos e alimentos. Foi comum entre os trabalhadores do século XIX e início do século XX (como pintores, encanadores e outros). Em 1883 foi feita, na Inglaterra, a primeira legislação com relação à proteção de trabalhadores expostos, devido à morte de diversos empregados de empresas de chumbo em 1882. Atualmente, a intoxicação aguda pelo chumbo em países desenvolvidos tem sido controlada devido à melhoria das condições de trabalho. Entretanto, tem-se questionado os males causados pela exposição a doses baixas de chumbo durante um longo período, especialmente em crianças. Em 1943, um estudo nos EUA, com crianças expostas ao chumbo, levou a resultados comprovadores de alterações neuropsicológicas na exposição crônica a doses leves e após exposição aguda a doses altas. Muitas pesquisas foram feitas nos últimos 30 anos avaliando as concentrações de chumbo no sangue e seus efeitos. Assim, têm-se descoberto distúrbios com concentrações cada vez menores. Atualmente, o público mais afetado está localizado nos países mais pobres, representando minorias populacionais desfavorecidas.

##### **2.1.1 Exposição Ambiental ao Chumbo**

A exposição ambiental ao chumbo aumentou bastante após o processo de industrialização e o aumento da mineração. É uma exposição maior que de outros

elementos da natureza. Globalmente, calcula-se que cerca de 300 milhões de toneladas de chumbo já foram expostas no meio ambiente durante os últimos cinco milênios, especialmente nos últimos 500 anos. Após o advento do automobilismo, no início do século XX, aumentou-se bastante a exposição de chumbo devido ao seu uso junto com o petróleo. O consumo de chumbo aumentou significativamente nos países em desenvolvimento entre 1979 e 1990. Atualmente, a contaminação de chumbo nas águas, solo e ar continuam significativos. Calcula-se que a concentração de chumbo no sangue era até 500 vezes menor nos seres humanos da era pré-industrial.

O chumbo proveniente do petróleo é o maior contribuinte para a exposição corpórea e a maior forma de distribuição do metal no meio ambiente. Daí contamina-se o solo, ar e água. É um grande problema ambiental que somente recentemente tem sido valorizado pelos países em desenvolvimento.

#### **a. Países Desenvolvidos**

Nesses países, tem-se conseguido uma diminuição no uso de chumbo principalmente no petróleo, nos últimos anos. A concentração sangüínea de chumbo nos cidadãos diminuiu drasticamente nos últimos 20 anos. Nos EUA, essa diminuição foi de 78%. Outros países onde também houve essa diminuição foram a Alemanha, Bélgica, Nova Zelândia, Suécia e Inglaterra.

#### **b. Países em Desenvolvimento**

O chumbo continua a ser um importante problema de saúde pública nesses países, com várias formas de exposição. Na América Latina, a exposição é pequena através de tintas, mas é grande através de cerâmicas. A exposição por diversas fontes parece ser até mais importante do que pelo petróleo, especialmente na população pobre nas atividades de : mineração, fábricas de baterias, artesanato e fundições.

Países como Jamaica e Albânia tiveram suas populações (residentes de áreas perto de fábricas), estudadas tendo sido demonstrado uma concentração sangüínea duas vezes maior do que em pessoas não expostas. A China também contribui com dados parecidos, sendo que houve grande número de crianças com taxas sangüíneas

altas, mesmo morando longe de fábricas, o que sugere ser devido à exposição ao petróleo (combustíveis), que tem grande quantidade de chumbo naquele país. No México, o risco de exposição ao chumbo esteve relacionado com o tipo de cerâmica utilizada para o preparo da alimentação, concentração de chumbo do ar devido à emissão por veículos, na sujeira e poeira com as quais as crianças têm contato. A África tem um petróleo com as maiores concentrações de chumbo do planeta. O nível de chumbo no solo também é grande. A exposição de crianças ao chumbo é um problema sério de saúde pública, que está relacionado com o nível cultural dos pais e a situação sócio-econômica. Na Tailândia, após a retirada do chumbo dos combustíveis, houve uma melhora importante nas concentrações atmosféricas locais.

Desde janeiro de 1992, a gasolina brasileira é isenta de chumbo. O chumbo era utilizado para aumentar a octanagem da gasolina, mas, por questões ambientais, o seu uso foi substituído pelo álcool etílico. O Brasil foi um dos pioneiros na eliminação deste componente da gasolina. No Brasil, são inúmeros os casos de contaminação provocados pelo chumbo, dentre os quais podemos citar o caso da cidade de Santo Amaro da Purificação, no recôncavo baiano cuja água e o solo estão contaminados pelo metal, provocada por uma empresa metalúrgica, [SANTOS (2001)]. Devido à inexistência de uma legislação mais eficaz, áreas onde antes havia empresas, agora são construídas residências e condomínios ou mesmo área de lazer, mesmo antes de se fazer uma descontaminação adequada, colocando assim em riscos as pessoas e ecossistemas.

## **2.2 ASPECTOS TEÓRICOS**

O aumento da população mundial aliado com a crescente exigência industrial tem levado a uma maior conscientização ambiental, e a preservação do ambiente tem se tornado um fator crucial no desenvolvimento de novos processos industriais, e novos requisitos terão que ser encontrados para um desenvolvimento sustentável. A



vantagem do método eletroquímico é sua compatibilidade ambiental, devido ao fato que o seu reagente principal, o elétron, é um “reagente limpo”.

JUTTNER et al. (2000), apresentam as seguintes vantagens dos processos eletroquímicos:

1. **A versatilidade** – oxidação e redução direta ou indireta, separação de fase, concentração ou diluição, aplicabilidade para uma variedade de poluentes em gases, líquidos e sólidos e possibilitando tratamento desde pequenos até grandes volumes (de microlitros até milhões de litros).
2. **Eficiência de energia** – os processos eletroquímicos exigem geralmente uma temperatura inferior do que seus equivalentes não eletroquímicos. Os eletrodos e as células podem ser projetados para minimizar as perdas de potência causadas pela distribuição de corrente, pela queda de tensão e por reações paralelas.
3. **Facilidade à automatização** – as variáveis inerentes ao sistema de processos eletroquímicos, por exemplo potencial do eletrodo e corrente da célula, são particularmente apropriadas para facilitar a automatização do processo.
4. **Custo** – a construção do reator e dos equipamentos periféricos são geralmente simples e, se projetados corretamente, também baratos.

Apesar destas vantagens, os processos eletroquímicos são de natureza heterogênea, (que envolve uma reação na interface sólida/solução) envolvendo a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor.

Alguns aspectos fundamentais devem ser considerados para o bom projeto e operação de um reator eletroquímico. Entre os mais importantes está o conceito de potencial, já que a reação eletroquímica depende do seu valor e o conceito de sobrepotencial, uma vez que este determina a seletividade da reação.

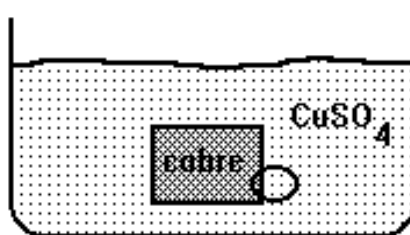
### 2.2.1 Potencial do eletrodo

Considere um metal puro imerso numa solução aquosa (eletrólito), por exemplo cobre em sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ), conforme apresentado na Figura 2.2.1.

Na superfície do metal irão ocorrer duas reações, sendo uma catódica e outra anódica. As reações são, respectivamente:



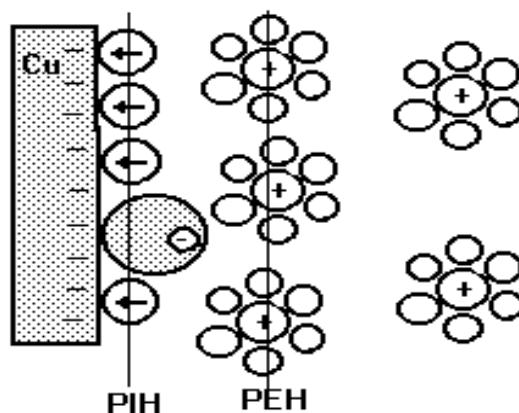
FIGURA 2.2.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA PLACA DE COBRE IMERSA EM UMA SOLUÇÃO DE SULFATO DE COBRE



FONTE: PONTE (1999)

Após um certo tempo será atingido um equilíbrio entre estas reações de forma que a taxa de redução (reação catódica) se iguale à taxa de oxidação (reação anódica). Neste momento, pode-se representar, esquematicamente, a interface eletrodo/solução, marcada pelo círculo na Figura 2.2.1 acima, através da representação esquemática da Figura 2.2.2.

FIGURA 2.2.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA NA SUPERFÍCIE DA PLACA DE COBRE APRESENTADA NA FIGURA 2.1.1



FONTE: BARD E FAULKNER (1980)

No qual se observam os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que se encontram envolvidos por moléculas de solvatação. Esta estrutura formada na interface entre o metal e a solução, que se assemelha à de um capacitor, é denominada de Dupla Camada.

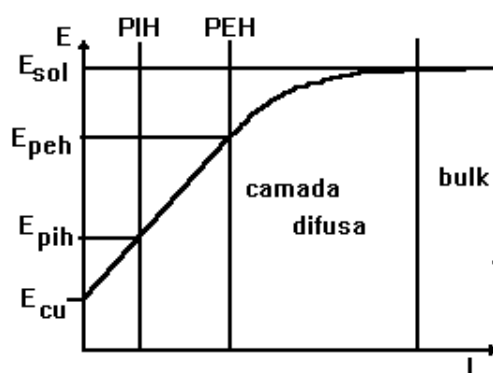
A primeira linha, traçada paralelamente à superfície do metal, representa o plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz (PIH). A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz (PEH). A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta.

A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de Camada Difusa. A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do

metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga, a da superfície do metal e do plano interno. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos.

Observa-se, portanto, que se forma, como já comentado, uma estrutura semelhante à de um capacitor apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Esta diferença de potencial tem uma variação, com a distância  $L$  da superfície, como mostra o gráfico a seguir, na Figura 2.2.3.

FIGURA 2.2.3 - REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DE POTENCIAL, COM A DISTÂNCIA, NA REGIÃO DA SUPERFÍCIE DA PLACA DE COBRE DA FIG. 2.2.1, PARA O CASO EM QUE NÃO EXISTE ADSORÇÃO ESPECÍFICA



FONTE: PONTE (1998).

Neste gráfico observa-se uma diferença entre o potencial interno do metal,  $E_{Cu}$ , e o da solução,  $E_{sol}$ , que corresponde ao potencial da solução em que a concentração de cátions se torna constante.

Esta diferença de potencial  $E_{eq} = E_m - E_{sol}$  é que corresponde ao potencial de equilíbrio do eletrodo, potencial de corrente zero, circuito aberto e é representada pela Equação de Nernst, quando o potencial se mede com relação a um eletrodo de referência por onde não passa corrente:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad (2.2.3)$$

Em que:

$E_{eq}$  = Potencial de equilíbrio observado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (V), [VETTER (1962)];

$E^{\circ}$  = Potencial formal (V), isto é, o potencial de eletrodo, com relação ao de referência, quando a concentração da solução é igual a 1 molar e considera-se o efeito da constante de proporcionalidade do coeficiente de atividade;

R = Constante dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

T = Temperatura da solução (K);

n = Número de cargas envolvidas na reação;

F = Constante de Faraday ( $96.487 \text{ C/mol}$ ); e

C = Concentração dos cátions em solução.

## 2.2.2 Sobrepotencial do eletrodo

Quando uma corrente de elétrons flui num eletrodo, que antes se encontrava num potencial de equilíbrio  $E_{eq}$ , em que não há corrente resultante, tem-se um deslocamento do potencial dado por:

$$\eta = (\phi_M - \phi_S)(I) - (\phi_M - \phi_S)(I = 0) \quad (2.2.4)$$

onde:

$(\phi_M - \phi_S)(I)$  = Potencial interno metal-solução durante a passagem de corrente (V); e

$(\phi_M - \phi_S)(I = 0)$  = Potencial de equilíbrio metal-solução e definido quando o circuito está aberto (V).

Quando o sobrepotencial referido,  $\mathbf{h}$ , tem origem no processo de deposição, ele é chamado de sobrepotencial de deposição. Em geral, mesmo a baixas densidades de corrente ocorre um deslocamento do potencial de equilíbrio e sua magnitude depende das condições de trabalho e da natureza do processo de redução dos íons. A presença de um sobrepotencial torna o potencial de deposição do cátion mais negativo.

## **2.3 ELETRODOS DE LEITO PARTICULADO (ELP)**

### **2.3.1 Considerações gerais**

A utilização do eletrodo de leito particulado, para a recuperação de metais de soluções diluídas, ocorreu por volta do ano de 1966, segundo COEURET (1980). Desde então, tem sido tema de vários trabalhos como por exemplo na aplicação de células combustíveis, baterias, na síntese de peróxido de hidrogênio, na eletrossíntese orgânica, mas sua principal aplicação é na recuperação de metais pesados provenientes de processos industriais.

Os ELP têm sido considerados promissores devido à sua grande área superficial específica (vantagem sobre o eletrodo plano) e a alta taxa de transferência de massa, o que torna o sistema atrativo para um grande número de processos industriais.

O ELP, além de ser um processo de recuperação seletiva (seleção do metal a ser recuperado por corrente ou potencial), apresenta entre outras uma série de vantagens:

- redução da mão de obra;
- eliminação parcial ou total de áreas de estocagem;
- redução do custo final do produto;
- reaproveitamento quase que total dos subprodutos e
- reintegração dos metais recuperados ao processo principal devido ao seu

alto grau de pureza.

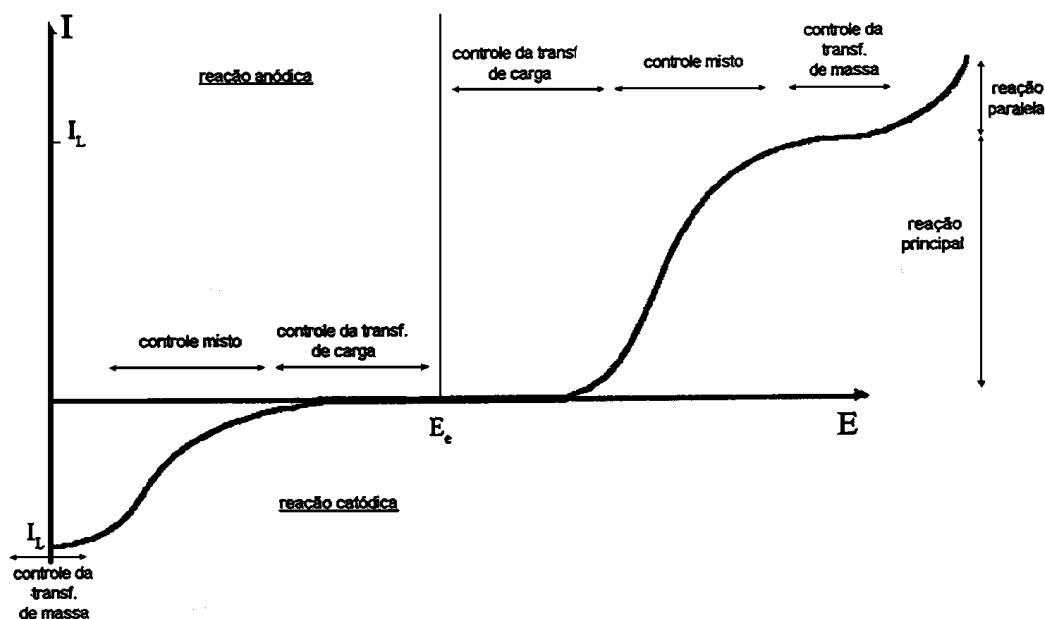
O processo eletroquímico esbarra em vários desafios tecnológicos como:

- a diminuição da concentração com o tempo, provavelmente leva o sistema a apresentar baixa eficiência de corrente;
- um eletrólito suporte deve ser adicionado quando a concentração do íon é muito baixa;
- a interferência da reação de evolução de hidrogênio e/ou oxigênio tem que ser prevenida ou minimizada;
- a taxa de deposição e a composição da solução, em alguns casos, podem favorecer a produção de dentritas ou depósitos esponjosos.

Eletrodos tridimensionais geralmente apresentam maiores problemas com distribuição de potencial e corrente do que os eletrodos bidimensionais; isto se deve primariamente à anisotropia dos eletrodos porosos e de leitos particulados com relação à condutividade do eletrodo, fluxo de eletrólito e concentração das espécies eletroativas.

A Figura 2.3.1 ajuda a explicar melhor os fenômenos relacionados à corrente e ao sobrepotencial e seus efeitos sobre as reações que ocorrem no sistema.

FIGURA 2.3.1 - CURVA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO POTENCIAL



FONTE : PLETCHER E WALSH (1990).

O aumento da corrente elétrica imposta ao sistema faz com que o sobrepotencial aumente, ocorrendo assim três regiões distintas como pode ser observado na Figura 2.3.1. Quando baixas correntes são aplicadas às reações ocorrem por controle ativado, ou seja, toda a carga fornecida ao sistema reage imediatamente com os íons presentes em solução e a limitação do processo se dá por transferência de carga. Quando a reação ocorre sob controle de transferência de massa, significa que não basta apenas a existência de carga disponível para a reação mas também a existência do íon que deve estar presente na superfície do eletrodo para que a reação ocorra. O transporte de massa em sistemas eletroquímicos pode ocorrer de três maneiras: difusão, migração ou convecção.

- **Difusão:** é o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como consequência da reação



eletroquímica. Como esta reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e portanto, maior será o decréscimo da concentração até que no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno difusional que é consequência dos gradientes de concentração controla o processo.

- **Migração:** é o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou a gradientes de potencial elétricos. É o fenômeno responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos.

- **Convecção:** É o movimento de íons ou espécies neutra resultante do gradiente de pressão.

A terceira região é chamada controle misto e é aquela em que tanto a transferência de massa quanto a transferência de carga exercem influência sobre o processo eletroquímico.

Ao aumentar-se a corrente elétrica ao sistema, atingir-se-á um patamar no qual a reação ocorrerá sob controle de transferência de massa. Quando atinge esta região a corrente é chamada de corrente limite e é com este valor de corrente aplicada que se obtém a maior taxa de reação sem que ocorra reação paralela. Quando se aplica corrente superior à limite começa a surgir reações paralelas que são favorecidas pela existência de sobrepotenciais muito negativos.

O caso ideal de operação de um reator eletroquímico seria fazê-lo funcionar apenas em corrente limite. Entretanto, esta última sofre influência de diversas variáveis ao longo do processo, tais como: velocidade, concentração, temperatura e condutividade do eletrólito.

Muitos autores têm estudado os efeitos dos fatores acima citados, visando à otimização e uma melhor compreensão dos reatores eletroquímicos.

Os reatores eletroquímicos de leito fluidizados são atrativos devido a sua

capacidade de operabilidade em muitos campos da tecnologia eletroquímica, em especial no tratamento das soluções diluídas ou complicadas. Infelizmente, têm algumas desvantagens, causadas pelo movimento hidrodinâmico das partículas.

### **2.3.2 Evolução do eletrodo de leito particulado**

Os eletrodos particulados do tipo fixo foram tema de vários trabalhos mostrando-se bons para sistema de remoção de íons metálicos de soluções diluídas, fornecendo altas eficiências de correntes, porque apresentam uma condutividade efetiva uniforme da fase particulada.

OLIVE e LACOSTE (1979) utilizaram um eletrodo de leito fixo e obtiveram uma correlação para a determinação do coeficiente de transporte de massa com o auxílio de medidas das concentrações do eletrólito entre a entrada e a saída do reator. Foram utilizados na obtenção da correlação, diferentes valores para o diâmetro da partícula, vazão do eletrólito empregado e para os parâmetros geométricos e hidrodinâmicos.

OLIVE e LACOSTE (1980) propuseram um sistema de equações o qual a partir do estabelecimento de um campo elétrico axial no eletrodo permitia estabelecer condições ótimas para o projeto de um eletrodo particulado fixo. O perfil de potencial no leito foi obtido para diferentes condições nas quais parâmetros geométricos, como a espessura do leito, e hidrodinâmicos, como a vazão do eletrólito, foram alteradas.

HADŽISMAJLOVIĆ et al. (1996), realizaram um estudo comparativo com relação ao comportamento eletroquímico das partículas de metal dentro dos reatores de leito particulado. Os eletrodos de leito fluidizado apresentaram uma distribuição de potencial não uniforme com deposição e dissolução em diferentes partes do leito. Os eletrodos de leito fixo apesar de apresentarem uma distribuição de potencial mais uniforme, é inaceitável devido a coalescência das partículas e obstrução do leito.

Os reatores de leito empacotados não conseguem remover os metais com

tanta eficiência devido ao tempo de vida do eletrodo que é limitado devido a aglomeração de partículas provocando a obstrução do mesmo, HADŽISMAJLOVIĆ et al. (1996).

XU et al. (1992), apresentaram um estudo sobre o comportamento dos eletrodos em reatores de leito empacotados, levando em consideração um modelo de reação-difusão. Desenvolveram modelos de equações para leitos empacotados elíptico e parabólico que descrevem distribuições bidimensionais do potencial, distribuição de concentração e uma equação algébrica que mostra as relações entre a reação e as taxas de transferência de massa. Este modelo pode ser usado para os sistemas de reação heterogêneos, controlados por transferência de massa, controlados pela reação de ativação e para aqueles afetados por ambos. Discutiram também as estratégias para a solução numérica. Este modelo tem sido aplicado em projetos pilotos de reatores para a redução eletroquímica do nitrobenzeno para produzir o p-p-aminofenol.

Entretanto, quando se opera um eletrodo de leito fixo durante um tempo muito prolongado como consequência do crescimento do depósito metálico há uma aglutinação das partículas e conseqüentemente uma diminuição da porosidade. Comprometendo a vida operacional destes eletrodos limitados devido à aglomeração das partículas que ocorre durante o processo de deposição tornando o leito empacotado.

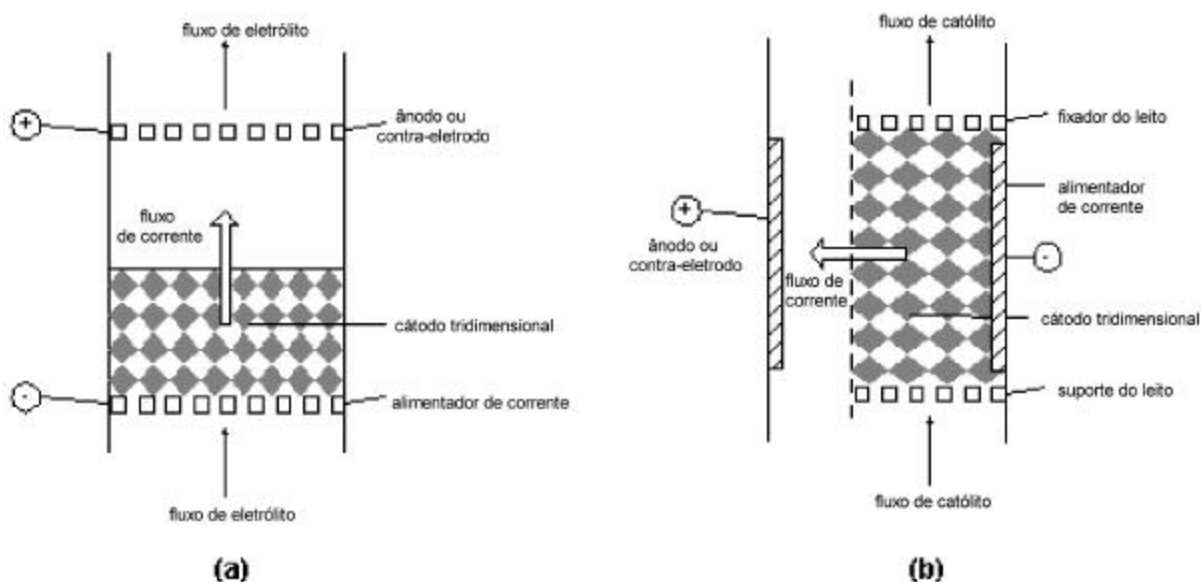
O fato de que o eletrodo de leito fixo após certo tempo de operação torna-se inviável devido à eletrodeposição do metal que causa a aglomeração das partículas e impede o seu funcionamento de modo contínuo fez com que surgisse então o eletrodo de leito fluidizado.

Devido ao movimento das partículas, obtido num eletrodo de leito fluidizado, consistindo de partículas eletricamente condutoras, que são fluidizadas por um fluxo de eletrólito onde as reações eletroquímicas ocorrem em sua superfície pela aplicação de uma diferença de potencial na cela, a aglomeração decorrente da deposição é evitada permitindo, desta forma, a continuidade do processo com a

perspectiva de se operar de modo contínuo, e não de batelada, pela remoção e substituição das partículas crescidas.

Os eletrodos de leito fluidizado podem ser encontrados em duas configurações, de acordo com os fluxos de corrente e eletrólito: paralela ou perpendicular como pode ser observado na Figura 2.3.2.

FIGURA 2.3.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA PARA AS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE FLUXO DE CORRENTE E ELETRÓLITO: (a) ELETRODO DE FLUXOS PARALELOS; (b) ELETRODOS DE FLUXOS PERPENDICULARES.



FONTE: PLETCHER e WALSH (1990)

O arranjo de fluxos de corrente e eletrólito paralelos foram utilizados na maior parte dos estudos em escala de laboratório como MONHEMIUS e COSTA (1975), OLIVE e LACOSTE (1979), OLIVE e LACOSTE (1980), VILAR e COEURET (1995) e BERTAZZOLI et al. (1998). Neste arranjo a espessura do leito é limitada pela queda do potencial, o que resulta em uma baixa fração de conversão por passo e uma distribuição de concentração dos íons relativamente uniforme dentro do reator. Por outro lado a ampliação de escala é severamente limitada.

No arranjo de fluxos de corrente e eletrólitos perpendiculares obtém-se uma maior conversão da redução de íons metálicos presentes no eletrólito e, conseqüentemente, uma maior taxa de eletrodeposição por passagem do eletrólito no leito, e é menos sensível ao entupimento do eletrodo (no caso do leito fixo) e possui distribuição de potencial-corrente mais uniforme do que na configuração de fluxos paralelos exemplos desse tipo de configuração pode ser encontrado em PONTE (1998), STORCK et al. (1982) e SILVA (1996).

Em um grande número de trabalhos, como os realizados por BERTAZZOLI et al. (1998), STORCK et al. (1982), PONCE DE LEON E PLETCHER (1996), HADŽISMAJLOVIĆ et al. (1996) e KAZDOBIN et al. (2000), utilizando eletrodos de leito fluidizado, foram analisadas a influência de diversos parâmetros na distribuição do potencial metal- solução dentro do reator. Isto foi obviamente necessário para se ter uma melhor compreensão do comportamento do sistema, já que as reações eletroquímicas locais dependem da distribuição do potencial.

O sucesso desta reação requer uma alta eficiência de corrente, uma vez que o custo de energia consumida tem um grande peso sobre o processo. A eficiência de corrente depende de vários parâmetros como: a densidade de corrente, a geometria do reator, a porosidade, as condições de transporte e a concentração de íons metálicos em solução.

Nos leitos fluidizados e empacotados (porosos) o principal objetivo é obter um tratamento uniforme de cada partícula no leito e não uma distribuição de potencial uniforme.

STORCK et al. (1982), apresentaram dois trabalhos um teórico e outro experimental para estudar o comportamento dos eletrodos porosos num reator com configuração perpendicular. Realizaram um estudo experimental sobre a eficiência do eletrodo tridimensional trabalhando sob condições de corrente limite. A solução analítica é experimentalmente testada para eletrodos de leito empacotado usando partículas de níquel esféricas e como reação eletroquímica à redução de íons

ferrocianítricos. Este trabalho foi o primeiro trabalho realizado em reatores com arranjo perpendicular que analisou a distribuição de potencial e sobrepotencial em soluções analíticas. Levando-se em consideração os parâmetros mais importantes hidrodinâmicos, eletroquímicos e geométricos no projeto de eletrodos porosos percolados.

BERTAZZOLI et al. (1998), realizaram estudos sobre as propriedades do transporte de massa para a remoção dos íons chumbo de uma solução ácida (nitrato-borato), simulado as condições reais de um efluente, utilizando um reator eletroquímico onde o catodo era composto de partículas de carbono vítreo operando em fluxo paralelo. Os parâmetros adimensionais de  $Sh$  e  $Re$  foram correlacionados para caracterizar as propriedades do transporte de massa do reator. O melhor resultado foi obtido para valores de porosidade e vazões elevadas.

CARRENO et al. (1999), investigaram a remoção eletrolítica de  $Pb(II)$  das soluções aquosas, utilizando diferentes soluções de eletrólitos (nitrato, cloreto e sulfato), através da eletrólise no eletrodo vítreo de carbono. A eficiência do processo eletrolítico da remoção de chumbo é uma função da composição do eletrólito. A solução do eletrólito composto de cloreto, forneceu a mais alta eficiência de remoção de chumbo enquanto que o eletrólito composto de sulfato resultou em ser o mais difícil além do que este é o que consumiu mais energia. Considerou-se também a influência dos anions na reação de deposição do  $Pb(II)$ , e conseqüentemente, na eficiência do processo de remoção do  $Pb$ . PONCE DE LEON E PLETCHER (1996), estudaram a remoção de  $Pb(II)$  das soluções aquosas de perclorato, nitrato, tetrafluorborato, cloreto e sulfato (pH 2), pelo processo da eletrodeposição, no eletrodo vítreo de carbono. Usando técnicas eletroquímicas, encontraram que o potencial da formação de depósito e da extensão da remoção de  $Pb(II)$  durante a eletrólise depende do tipo de anion atual na solução. Um processo simples, controlado pelo transporte da massa foi encontrado somente quando o anion da solução utilizada era o cloreto. No nitrato, no perclorato e no tetrafluorborato, a remoção de  $Pb(II)$  prosseguiu mais lentamente do que a taxa

predita pelo modelo, que supôs que o processo era controlado pelo transporte de massa. Concluindo assim que estes anions são agentes não complexante, sem capacidade de adsorver os eletrodos na superfície. O íon do cloreto, por outro lado, parece adsorver na superfície do eletrodo vítreo de carbono, catalisando possivelmente a deposição de Pb(II) por um crescimento adiantado de chumbo na superfície do carbono. A remoção de chumbo das soluções de sulfato era somente possível em potenciais muito negativos.

PONTE (1998), apresentou um estudo da reação de redução do íon cobre no interior de um reator particulado tendo como parâmetros do sistema: a distância entre as placas do catodo e anodo, a variação da porosidade, a concentração do íon cobre e do ácido e as correntes de alimentação. Os resultados mostraram que a reação de redução dos íons de cobre no reator eletroquímico, diferentemente do que a literatura supõe, está ocorrendo controlado por um processo misto sujeito, provavelmente, a reações paralelas.

VILAR e COEURET (1995), realizaram um estudo experimental da transferência de massa para eletrodos porosos finos com configuração de fluxo paralelo, trabalhando em regime laminar. Ambas as situações de distribuição de velocidade uniforme e parabólica foram consideradas. Os resultados foram comparados com o modelo encontrado na literatura. Os resultados mostraram quão erroneamente poderia ser descrita a transferência de massa total em eletrodos porosos finos percolados através de um fluxo hidrodinamicamente estabilizado.

Uma característica comum a todos os estudos citados é que a influência de determinada variável foi sempre avaliada com a manutenção das demais constantes, o que impediu que efeitos de interação entre elas fossem estimados.

MONHEMIUS e COSTA (1975), utilizaram-se de um planejamento fatorial a dois níveis na tentativa de avaliar efeitos de interação, porém, o comportamento típico de sistemas eletroquímicos não é linear e um planejamento a dois níveis não poderia fornecer informações senão preliminares.

RAMBALI et al. (2001), utilizaram o planejamento composto central de face centrada, para otimizar os parâmetros do processo de granulação em leito fluidizado, com o objetivo de obter tamanho de grãos uniformes, entre 300 e 500  $\mu\text{m}$ . Foi feito um estudo comparativo entre o modelo empírico e o modelo mecânico.

TECHAPUN et al. (2002), HUNG et al. (2002), MURALIDHAR et al. (2001), BARWICK et al. (2001), BRACHET et al. (2000), THAKUR e SAXENA (2000), NOWAK e SEUBERT (1999), ROTTHAUSER et al. (1998), NAIDU e PANDA (1998), TORRIANI et al. (1996), utilizaram métodos estatísticos em especial o planejamento composto central, com o objetivo de estudar a influência de mais de uma variável simultaneamente. Através do Método da Superfície de Resposta, os resultados foram ajustados como modelo quadrático de 2ª ordem. Mapeando a superfície de respostas obtidas na direção da região de ponto ótimo desejado.

SILVA (1996) utilizou métodos estatísticos (planejamento fatorial de experimentos) e avaliou a influência de algumas variáveis (densidade de corrente, concentrações de ácido e do íon cobre e distância entre eletrodos), consideradas importantes na eficiência de corrente e no consumo energético do eletrodo de leito fluidizado. Concluiu que estas variáveis influem de forma complexa sob este sistema, muitas vezes na forma de interações entre as variáveis.

Em vários trabalhos experimentais, que foram realizados utilizando eletrodos de leito fluidizado, foi estudada a influência da variação dos parâmetros como a densidade de corrente, porosidade do leito, ângulo da inclinação do reator, altura do leito, expansão do leito e concentração do eletrólito na distribuição do potencial, e comprovado a existência de zonas com diferente atividade eletroquímica no seio do leito.

Dentre as restrições na aplicação dos eletrodos de leito fluidizados podemos citar:

- Presença das zonas de dissolução. Estudos experimentais a respeito da zona de dissolução dentro do leito indicam que este fenômeno talvez ocorra devido a



propriedades bipolares das partículas no leito. Uma condição que foi considerada como ótima para a minimização desta redissolução seria a utilização de baixas expansões no leito e altas densidades de corrente [JUTTNER et al. (2000)].

- Deposição no alimentador de corrente (mais acentuada com o aumento da temperatura). Este problema foi resolvido através da inclinação do reator produzindo o que foi definido como leito circulante [GOODRIDGE et al. (1977)] que utilizaram este sistema para a remoção do zinco.
- Baixa condutividade da fase dispersa e consequente má distribuição de cargas;
- Baixa resistência dos materiais usados na construção do diafragma.

Estas desvantagens motivaram um número de pesquisadores para a busca das soluções necessárias à otimização do processo de eletrodeposição com o desenvolvimento de uma nova geração de reatores, como por exemplo, os leitos do tipo circulante, jorro e vórtice, os quais compõem a classe dos leitos móveis.

A principal característica dessas configurações é a presença de duas zonas distintas dentro do leito:

- Uma região em que as partículas são transportadas para cima, pelo jato de líquido, e onde a porosidade do leito é muito alta;
- Outra região onde as partículas encontram-se de forma empacotada, onde a porosidade do leito é próxima da do leito fixo.

Nos reatores eletroquímicos de jorro cada partícula passa por todas as posições do leito, devido a excelente mistura provocada pela ação do jato, apesar da distribuição de potencial não ser uniforme.

Resultados provenientes da literatura atestam que para estes tipos de eletrodos, praticamente não foram observadas zonas de dissolução no interior dos mesmos e nem deposição no alimentador de corrente de forma significativa.

Surgiram também os eletrodos de leito pulsantes, que consistem de ciclos em que um leito fixo passa a fluidizado operando desta forma durante determinado

período de tempo após o qual volta novamente ao fixo. Estes eletrodos procuram aliar a alta eficiência de corrente do leito fixo e a capacidade do leito fluidizado de trabalhar conjuntamente, evitando assim a aglomeração das partículas que ocorre normalmente no leito fixo após um determinado tempo de operação.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, apresentaremos os principais materiais utilizados para a realização dos experimentos e também a descrição dos procedimentos e métodos que foram utilizados para a sua realização.

#### 3.1 MATERIAIS

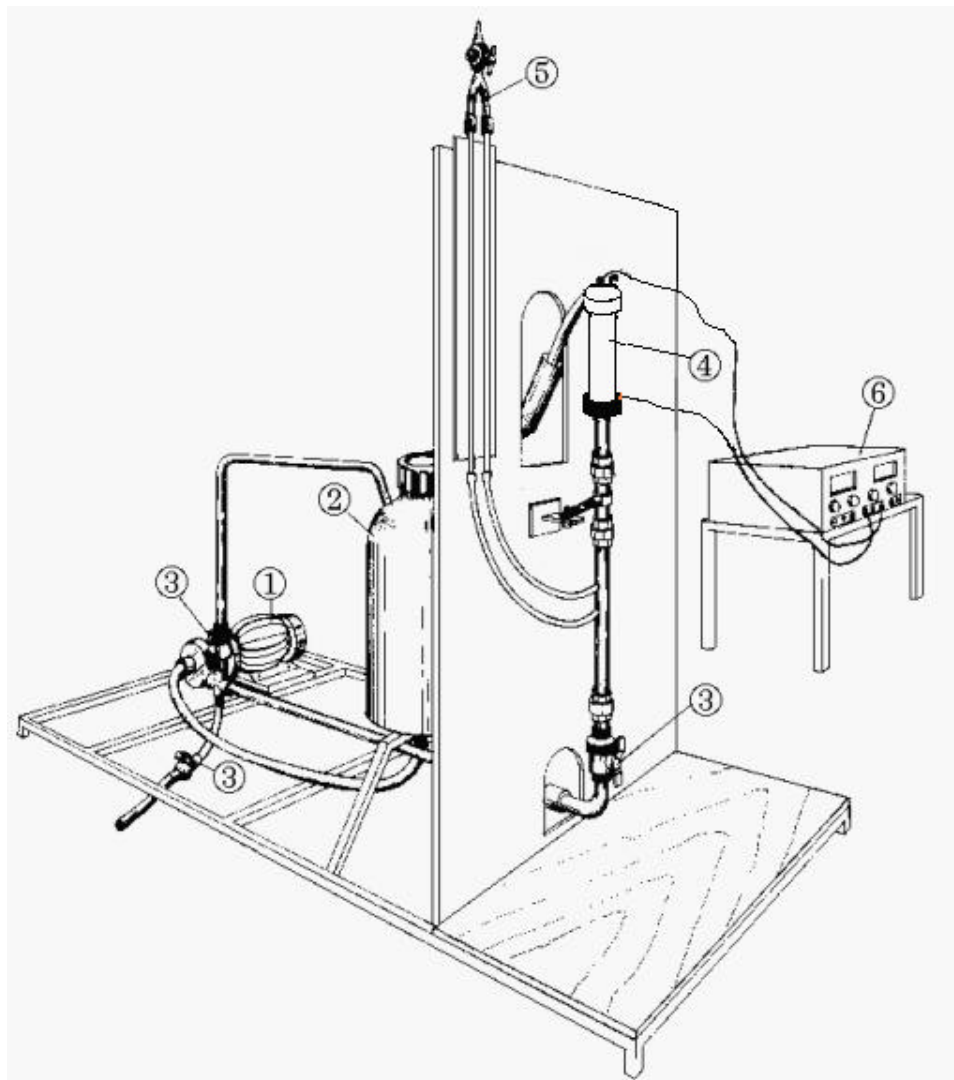
##### 3.1.1 Equipamentos

Para o estudo da recuperação do íon chumbo uma unidade experimental foi projetada e montada conforme representação esquemática apresentada na Figura 3.1.1, sendo constituída pelos seguintes componentes:

- Bomba centrífuga de 0,75 CV de potência cujas partes em contato com o eletrólito são de aço inoxidável;
- Reservatório de eletrólito em plástico rígido com capacidade de 0,05 m<sup>3</sup> (50 l);
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para regulação de vazão do eletrólito ao reator;
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para regulação da vazão no “by pass”;
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para esgotamento do sistema (para eventuais limpezas e renovação da solução);
- Tubulação e conexões em PVC;
- Reator eletroquímico;
- Manômetro de tubo em U ligado a um medidor de vazão do tipo Venturi, permitindo a obtenção do valor da vazão do eletrólito na entrada do reator;

- Duas fontes da marca Power Supply modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30V e 10A e controlada por corrente;

FIGURA 3.1.1 - ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA



- ① - BOMBA CENTRÍFUGA
- ② - RESERVATÓRIO PLÁSTICO
- ③ - VÁLVULAS
- ④ - REATOR ELETROQUÍMICO
- ⑤ - MANÔMETRO EM "U"
- ⑥ - FONTE ESTABILIZADA

Tomou-se a precaução de não se utilizar materiais metálicos (ou utilizar metais inertes como o aço inoxidável) que ao entrar em contato com o eletrólito poderiam causar a contaminação da solução por outros íons metálicos o que causaria interferência nas medidas experimentais.

### 3.1.2 Reator eletroquímico

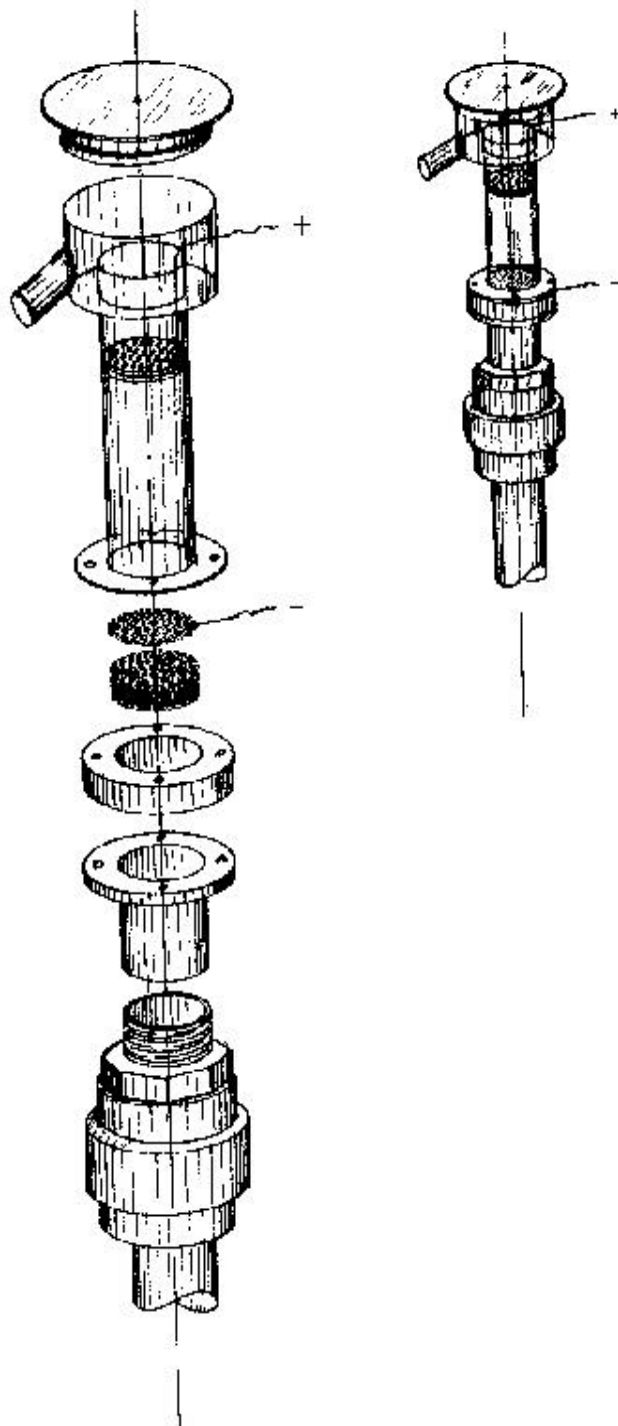
A representação esquemática do reator utilizado segue a configuração paralela entre fluxo de corrente e eletrólitos, detalhada na Figura 2.3.2 (a).

O reator eletroquímico de leito particulado (RELP) foi projetado em acrílico transparente, possibilitando uma melhor visualização de sua parte interna, com geometria cilíndrica, diâmetro interno de 4,44 cm e altura de 12,5 cm. O contato elétrico era obtido por uma chapa de aço, normalmente chamado de placa alimentadora de corrente (cátodo), localizado na parte inferior do leito e logo acima do distribuidor. As partículas que constituíam este leito eram de aço carbono com diâmetro médio de 1 mm e atuavam como um leito de partículas eletronicamente condutoras estando em contato direto com o cátodo. É na superfície destas partículas que ocorrem as reações eletroquímicas de redução do íon metálico presente na solução, através da diferença de potencial aplicada na célula.

Localizado a 20mm do topo das partículas, encontra-se o outro elemento que fecha o contato elétrico na célula, o ânodo, que é uma chapa (cilíndrica) perfurada de aço inoxidável 316 L. A Figura 3.1.2 apresenta todos os elementos que constituem o eletrodo de leito fluidizado. No apêndice I, encontra-se uma fotografia do reator em operação.

O eletrólito era bombeado por meio de uma bomba centrífuga que permitia a obtenção de um fluxo contínuo. O controle da vazão era feito através de válvulas reguladoras.

FIGURA 3.1.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA DE ELETRODO DE LEITO FLUIDIZADO



### 3.1.3 Voltametrias

Para o estudo voltamétrico foi utilizado um potenciostato Voltalab PGZ 301 da Radiometer Analytical e o software Voltamaster 4 acoplado a um microcomputador. Foi utilizado um eletrodo auxiliar composto por uma espiral de platina, um eletrodo de referência Ag/AgCl e um eletrodo de trabalho de aço. O eletrodo de trabalho foi confeccionado a partir de um cilindro de aço 1020, com área de seção transversal de  $0,196 \text{ cm}^2$ , embutido num tubo de vidro tipo pyrex com resina epóxi.

As soluções utilizadas para as análises voltamétricas foram as mesmas utilizadas no reator eletroquímico. Além dessas soluções foram preparadas soluções de branco compostas apenas de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

### 3.1.4 Sistema sólido-fluido

O leito que constituía o cátodo poroso foi composto por partículas de aço carbono tipo SAE - S - 460 H com 1 mm de diâmetro (d) até uma altura de 20 mm. Para garantir uma distribuição uniforme do fluido no interior do leito, o eletrólito passava por uma região de leito empacotado com esferas de vidro ( $d = 1 \text{ mm}$ ) de altura de 15 mm.

Através de uma análise granulométrica as partículas foram separadas em diâmetro médio de 1 mm. Em seguida estas partículas foram previamente limpas em uma solução de ácido clorídrico 37% (500ml/l) e em seguida lavadas abundantemente em água deionizada, a fim de garantir uma uniformidade na superfície das mesmas e a retirada de impurezas como óxidos e gorduras.

A solução eletrolítica utilizada nos experimentos foi preparada através da mistura de água deionizada, nitrato de chumbo, nitrato de sódio e ácido bórico nas concentrações especificadas.

Em função do planejamento fatorial dos experimentos que foi realizado, a

solução utilizada para cada experimento foi preparada de modo a fornecer as concentrações de íons chumbo e de nitrato de sódio condizentes com o previsto pelo planejamento.

### 3.2 MÉTODOS

A fim de que os objetivos desse trabalho fossem alcançados fez-se necessário o cumprimento de uma série de etapas, a saber:

- **Planejamento Experimental:** uma vez especificadas as variáveis a serem estudadas, definiu-se os valores que tais variáveis iriam assumir nas corridas experimentais e quais dados de respostas seriam obtidos.
- **Preparação e realização dos experimentos:** após o ajuste das variáveis de acordo com o planejamento experimental, realizou-se os experimentos e obteve-se os resultados necessários.
- **Tratamento dos dados obtidos:** com os dados provenientes das corridas experimentais, de acordo com a técnica de planejamento utilizada, ajustou-se a função que relacionou as respostas desejadas com as variáveis independentes especificadas.

#### 3.2.1 Planejamento Experimental

A dificuldade de escolher um bom planejamento para o ajuste de um modelo, de qualquer ordem, tem sido interpretada como escolher o planejamento que permita estimar os coeficientes de regressão com variância mínima.

Devido a inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas para a obtenção das respostas desejadas como funções empíricas das variáveis escolhidas. A técnica utilizada foi o planejamento estatístico fatorial – em especial o planejamento composto central.



O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, em que as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos.

A seguir, descreve-se de uma forma sucinta a técnica do planejamento composto central.

### 3.2.1.1 Planejamento Composto Central

Segundo LUNDSTEDT et al. (1998) e ACHCAR (1995), um planejamento experimental para ajustar um modelo de segunda ordem deve ter pelo menos 3 níveis de cada fator (variável independente) para que os coeficientes do modelo sejam estimados.

Para se escolher o tipo de planejamento adequado deve-se levar em conta os seguintes itens:

- Precisão relativa na estimação dos coeficientes de regressão.
- Custo experimental, isto é, o número de pontos experimentais considerado.

O planejamento fatorial clássico em 3 níveis ( $3^k$ ), é ainda conveniente se o número de fatores ( $k$ ) for igual a 2 ou a 3, mas se  $k$  for grande, precisa-se de um grande número de pontos experimentais (custo muito elevado). Como um caso particular, se  $k = 4$ , são necessários  $3^4 = 81$  pontos experimentais para estimar 15 coeficientes de regressão.

Em função disso, ACHCAR (1995) cita que Box & Wilson (1951) desenvolveram uma alternativa aos planejamentos fatoriais  $3^k$ , denominado planejamento composto central (PCC).

O planejamento composto central é na verdade o planejamento fatorial

clássico em dois níveis ( $2^k$ ), utilizado para ajuste em equação de primeira ordem, acrescido de alguns pontos experimentais que permitem a estimação dos coeficientes de uma superfície de 2ª ordem.

Visa-se o ajuste das respostas desejadas em uma equação do tipo:

$$Y = \mathbf{b}_0 + \sum_{i=1}^k \mathbf{b}_i X_i + \sum_{i=1}^k \mathbf{b}_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \mathbf{b}_{ij} X_i X_j + \mathbf{e} \quad (1)$$

A equação (1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$Y = X \cdot \mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (2)$$

onde:

Y= matriz das respostas

$\beta$  = matriz dos coeficientes

X = matriz das variáveis

$\varepsilon$  = matriz do erro aleatório

O objetivo da técnica do PCC é a obtenção da matriz  $\beta$  a partir das matrizes X e Y. Para tal, a matriz X deve ser adequadamente planejada e a consequente matriz das respostas (Y) obtida.

No planejamento composto central é comum codificar os níveis das variáveis. Geralmente, assumem-se três níveis igualmente espaçados, de forma que assumam os valores de -1, 0 e 1, respectivamente para os valores inferior, intermediário e superior.

O uso de fatores codificados, ao invés dos fatores naturais, facilita a construção dos planejamentos experimentais. A codificação remove as unidades de medida dos fatores do experimento e as distâncias ao longo dos eixos. Os fatores codificados no espaço k-dimensional são padronizados ou definidos na mesma métrica.

O PCC consiste de um planejamento  $2^k$  fatorial (codificado para a notação usual  $\pm 1$ ) mais  $2k$  pontos estrelas  $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$ ,  $(0, 0, \pm\alpha, \dots, 0)$ , ...,  $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha)$  e  $n_0$  pontos centrais  $(0, 0, 0, \dots, 0)$ .

Segundo WU e DING (1998), um planejamento de composição central será rotável pela escolha de  $\alpha$ . O valor de  $\alpha$  para rotabilidade depende do número de pontos na porção fatorial do planejamento. Isto é,  $\alpha = (G)^{1/4}$  produzirá um planejamento de composição central em que  $G$  é o número de pontos na porção fatorial do planejamento ( $G = 2^k$ ). Uma propriedade deste planejamento é que pode ser construído a partir de um planejamento de primeira ordem ( $2^k$ ) adicionando os pontos estrelas e vários pontos centrais. Com uma apropriada escolha do número de pontos centrais o planejamento pode ser ortogonal, ou pode ser de precisão uniforme. Em um planejamento de precisão uniforme a variância da resposta estimada na origem é igual para as distâncias unitárias desde a origem.

A atribuição dos sinais de codificação aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

As matrizes de planejamento, representada pela matriz D (Figura 3.2.1), são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial. Estas matrizes são particularmente úteis quando mais de duas variáveis são estudadas conjuntamente.

Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis e das suas interações no sistema em estudo.

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental, que deve ser realizada com as variáveis assumindo o valor correspondente à sua coluna.

Os pontos que estão abaixo da linha tracejada correspondem aos pontos

adicionados pelo PCC a fim de que os coeficientes de segunda ordem possam ser estimados. Embora estejam representadas somente duas linhas de pontos centrais, é desejável a inclusão de mais pontos centrais para que se possa atingir algumas propriedades do planejamento.

FIGURA 3.2.1 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO D

$$D = \begin{array}{c|ccccc} & X_1 & X_2 & X_3 & \dots & X_k \\ \hline & -1 & -1 & -1 & \dots & -1 \\ & -1 & -1 & -1 & \dots & 1 \\ & -1 & -1 & 1 & \dots & -1 \\ & -1 & -1 & 1 & \dots & 1 \\ & -1 & 1 & -1 & \dots & -1 \\ & -1 & 1 & -1 & \dots & 1 \\ & -1 & 1 & 1 & \dots & -1 \\ & -1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ & 1 & -1 & -1 & \dots & -1 \\ & 1 & -1 & -1 & \dots & 1 \\ & 1 & -1 & 1 & \dots & -1 \\ & 1 & -1 & 1 & \dots & 1 \\ & 1 & 1 & -1 & \dots & -1 \\ & 1 & 1 & -1 & \dots & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & \dots & -1 \\ \hline & -1 & -1 & -1 & \dots & -1 \\ \hline & \alpha & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & -\alpha & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & 0 & \alpha & 0 & \dots & 0 \\ & 0 & -\alpha & 0 & \dots & 0 \\ & 0 & 0 & \alpha & \dots & 0 \\ & 0 & 0 & -\alpha & \dots & 0 \\ & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha \\ & 0 & 0 & 0 & \dots & -\alpha \\ & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{array}$$

A cada corrida experimental  $u$  corresponde, por sua vez, uma resposta  $Y_u$ , de forma que a matriz  $Y$  tome a forma:

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \\ Y_5 \\ Y_6 \\ Y_7 \\ Y_8 \\ Y_9 \\ Y_{10} \\ Y_{11} \\ Y_{12} \\ Y_{13} \\ Y_{14} \\ Y_{15} \\ Y_{16} \\ Y_{17} \\ \dots \\ Y_{u-1} \\ Y_u \end{pmatrix}$$

Uma vez obtidas as matrizes  $X$  e  $Y$  como descrito anteriormente, através do tratamento desses dados, os coeficientes do modelo podem ser estimados.

Em resumo, o planejamento experimental envolve as seguintes fases:

- Escolha dos  $k$  fatores;
- Escolha dos três níveis igualmente espaçados para cada fator (codificados em  $-1$ ,  $0$  e  $1$ );
- Escolha de  $\alpha$ ;
- Determinação dos níveis  $\alpha$  e  $-\alpha$  para cada fator;
- Montagem da matriz planejamento  $X$ ;
- Com as variáveis assumindo os valores determinados na matriz planejamento, obter a matriz  $Y$  (resultados experimentais);
- Tratamento dos dados (descrito a seguir) para a obtenção da matriz dos coeficientes ( $\beta$ ).

Para a realização desse trabalho foram selecionados 4 fatores (variáveis) para avaliar a influência nas seguintes respostas: eficiência de corrente e consumo energético.

Esses fatores são:

- Vazão do eletrólito (Q);
- Corrente (I);
- Concentração de íons chumbo na solução eletrolítica ( $C_{Pb}$ );
- Concentração de nitrato de sódio no eletrólito ( $C_{Na}$ ).

Calculando o valor de  $\alpha = (2^4)^{1/4} = 2$  e escolhendo-se os valores referentes aos níveis -1, 0 e 1 obteve-se a seguinte matriz de planejamento.

TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO

<i>Corrida Experimental</i>	<i>Concentração de íons chumbo (<math>C_{Pb}</math>)</i>	<i>Concentração de nitrato de sódio (<math>C_{Na}</math>)</i>	<i>Vazão (Q)</i>	<i>Corrente (I)</i>
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	1
3	-1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	1	1	1
9	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0
26	0	0	0	0
27	0	0	0	0
28	0	0	0	0
29	0	0	0	0
30	0	0	0	0
31	0	0	0	0
32	0	0	0	0
33	0	0	0	0
34	0	0	0	0
35	0	0	0	0
36	0	0	0	0

### 3.2.2 Realização dos experimentos

A fim de se obter a resposta desejada de eficiência de corrente e consumo energético para cada experimento, as seguintes etapas foram cumpridas.

- Preparação do eletrólito de modo que as concentrações de íons chumbo e nitrato de sódio se adequassem ao planejamento estatístico (a correspondência entre

variáveis codificadas e não codificadas encontra-se na Tabela 3.1);

- Montagem da célula;
- Colocação da célula na unidade experimental;
- Preenchimento do leito com as partículas de aço até a altura de 20 mm (leito em repouso) que se mostrou adequada para que, após a fluidização do leito, este não ultrapassasse a altura da placa alimentadora de corrente;
- Ajuste da corrente elétrica a ser aplicada ao sistema de modo que a corrente fosse a predita pelo planejamento;
- Ligação do contato elétrico de modo a permitir o fornecimento de corrente elétrica ao sistema;
- Acionamento da bomba centrífuga e abertura da válvula até que se tivesse a vazão de eletrólito conveniente para a obtenção da fluidização do leito.
- Início da cronometragem no momento em que a corrente começasse a ser fornecida ao sistema;
- Leitura periódica da queda de voltagem da célula (V);
- Após 120 minutos, desligava-se a corrente e em seguida efetuava-se a análise das concentrações da solução;
- Para a execução desta análise utilizou-se um espectrofotômetro, modelo FEMTO 600 PLUS, para análise da concentração do íon chumbo no eletrólito no início e fim de cada corrida experimental. As soluções a serem analisadas foram diluídas até a faixa de detecção do aparelho. O comprimento de onda foi obtido através de uma curva de calibração (absorbância versus concentração). O comprimento de onda da radiação incidente que causa o máximo de absorção foi de 430 nm.

Todas as variáveis (concentração de chumbo, concentração de nitrato de sódio, corrente e vazão) estão codificadas de acordo com a técnica do planejamento composto central (PCC) [ACHCAR (1995)]. As variáveis, aqui assumidas, estão codificadas na Tabela 3.1.



TABELA 3.1 – CODIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS

VARIÁVEL	-2	-1	0	1	2
Conc.do Pb (ppm)	50	500	950	1400	1850
Conc. do NaNO <sub>3</sub> (g/l)	4,25	3,69	3,14	2,58	2,03
Corrente (A)	0,2	0,5	0,7	0,9	1,0
Vazão (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /s)	78,83	86,69	94,61	102,52	110,39

### 3.2.3 Tratamento dos dados

#### 3.2.3.1 Tratamento preliminar dos dados

A partir do procedimento experimental descrito acima, fica claro que os resultados obtidos são variações de concentração e de queda de potencial na célula em (V), porém, os resultados desejados são eficiência de corrente e consumo energético.

A eficiência de corrente de uma reação eletroquímica é definida pela razão entre massa depositada real e massa que seria depositada se toda a corrente aplicada ao sistema fosse utilizada nessa reação, dada pela Lei de Faraday (PONTE, 1998).

De acordo com essa definição, se obtêm:

$$EC = \frac{100 \cdot z_i \cdot F \cdot \Delta m}{M_i \cdot I \cdot \Delta t} \quad (3)$$

sendo:

$EC$  = Eficiência de corrente (%);

$z_i$  = Número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica;

$F$  = Constante de Faraday (96487 A.s.mol<sup>-1</sup>)

$\Delta m$  = Massa depositada no intervalo de tempo  $\Delta t$  (g);

$I$  = Corrente aplicada ao sistema (A);

$M_i$  = Massa iônica da espécie  $i$  (207,2 g.mol<sup>-1</sup> para o íon chumbo);

$\Delta t$  = Intervalo de tempo em que a corrente foi aplicada ao sistema (s).

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal, (SILVA, 1996). Assim:

$$CE = \frac{2,778 \cdot 10^{-4} \cdot V \cdot I \Delta t}{\Delta m} \quad (4)$$

em que:

$CE$  = Consumo energético (kW.h.kg<sup>-1</sup>)

$V$  = Queda de potencial na célula (V)

A fim de se obter o valor da queda de potencial da célula (V) para o cálculo do consumo energético, foi utilizado o valor médio de todas as leituras de queda de potencial pelo tempo que esses valores se mantiveram.

### **3.2.3.2 Ajuste da eficiência de corrente e consumo energético como equações de segunda ordem**

Como já descrito, era prevista a obtenção da eficiência de corrente (EC) e consumo energético (CE) como funções empíricas dos parâmetros especificados.

Para tal como já mencionado anteriormente utilizou a técnica estatística do planejamento composto central. Assim sendo, o tratamento dos dados obtidos está vinculado a essa técnica.

Na descrição do planejamento composto central mostrou-se como são obtidas as matrizes X (proveniente dos níveis assumidos por cada fator) e Y (matriz dos resultados obtidos experimentalmente).

O tratamento dos dados experimentais consiste simplesmente na obtenção dos coeficientes da equação de ajuste proposta (matriz  $\beta$ ) e avaliação de sua

significância, bem como da significância do ajuste.

Para a obtenção da matriz dos coeficientes foi utilizado o método dos mínimos quadrados; a significância dos coeficientes obtidos foi avaliada mediante os testes t e F, enquanto a significância do ajuste baseou-se no teste F e coeficiente de correlação múltipla ( $R^2$ ).

A seguir far-se-á uma breve descrição do método dos mínimos quadrados, bem como dos testes estatísticos usados para avaliar a significância.

- **Métodos dos mínimos quadrados**

Dadas as matrizes X e Y, o método dos mínimos quadrados estima a matriz  $\beta$  de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja o mínimo possível. Este procedimento também é conhecido como Análise de Regressão.

$$L = \sum \varepsilon_u^2 = \varepsilon^t \cdot \varepsilon \quad (5)$$

Obs.: o índice t indica matriz transposta.

Da equação (2) tem-se que:

$$\varepsilon = Y - X \cdot \beta \quad (6)$$

Substituindo em (5), tem-se:

$$L = (Y - X \cdot \beta)^t \cdot (Y - X \cdot \beta) \quad (7)$$

Para obter-se a condição de L mínimo, deve-se diferenciar a equação (7) em relação aos seus coeficientes ( $\beta$ ), e a equação resultante da diferenciação deve ser igualada a zero; assim a condição de mínimo obtida é:

$$(X^t \cdot X) \cdot \beta = (X^t \cdot Y) \quad (8)$$

Esta equação pode ser resolvida pré-multiplicando-se os dois lados pela inversa de  $X^t.X$ . Isso isolará o vetor  $Y$ , cujos elementos são as estimativas procuradas:

$$\begin{aligned}(X^t.X)^{-1} (X^t.X).\beta &= (X^t.X)^{-1} (X^t.Y) \\ \beta &= (X^t.X)^{-1}(X^t.Y)\end{aligned}\tag{9}$$

A equação (9) fornece a solução geral para o ajuste de um modelo por mínimos quadrados, não importando quantos sejam as observações ou quantos parâmetros sejam necessários para caracterizar o modelo, desde que as matrizes  $X$  e  $Y$  sejam ampliadas de forma adequada.

Tendo como objetivo tornar o planejamento composto central ortogonal, o que é vantajoso em função da facilidade nos cálculos e porque nesse caso não há covariância entre os coeficientes estimados, é necessário fazer com que a matriz  $X^t.X$  seja ortogonal.

Se a matriz  $X$  tem a forma descrita no item 3.2.1.1 a matriz  $X^t.X$  possui elementos não nulos ( $q$ ) fora da diagonal principal apenas da forma:

$$q = \frac{FT - 4G\mathbf{a}^2 - 4\mathbf{a}^4}{G + T}\tag{10}$$

onde:

$G = 2^k$ , números de pontos do planejamento relativos ao fatorial completo;

$T = 2.k + n_0$ , número de pontos adicionados ao planejamento de modo a estimar os coeficientes de 2ª ordem;

$n_0$  = número de pontos em que todas as variáveis estão em seu nível intermediário (zero em termos das variáveis codificadas), sendo este numero definido pelo pesquisador.

Para que a matriz  $X^t.X$  se torne diagonal, é necessário considerar  $q$  igual a

zero (elementos fora da diagonal da matriz  $X^t X$  iguais a zero), então:

$$\frac{FT - 4G\mathbf{a}^2 - 4\mathbf{a}^4}{G + T} = 0 \quad (11)$$

Substituindo F e T em (11) vem

Mas,  $k = 4$  e  $\alpha = 2$ , portanto, a fim de se obter um planejamento ortogonal tem-se que:

$$16(8+n_0) - 4.16.4 - 4.16 = 0$$

$$n_0 = 12$$

São necessários 12 pontos centrais (0,0,0,0).

Dessa forma ter-se-á um total de 36 experimentos, os quais já foram apresentados na matriz planejamento.

- **Quadros de análises de variância e testes de significância**

Conforme o planejamento de experimentos, o resultado das análises de dados são disposto em um quadro denominado quadro de análise de variância (ANOVA). A análise de variância é uma técnica que pode ser usada para determinar se as médias de duas ou mais populações são iguais. O teste se baseia numa amostra extraída de cada população.

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões [ou predições, como se diz na estatística, NETO et al. (1996)] coincidiriam com os resultados observados.

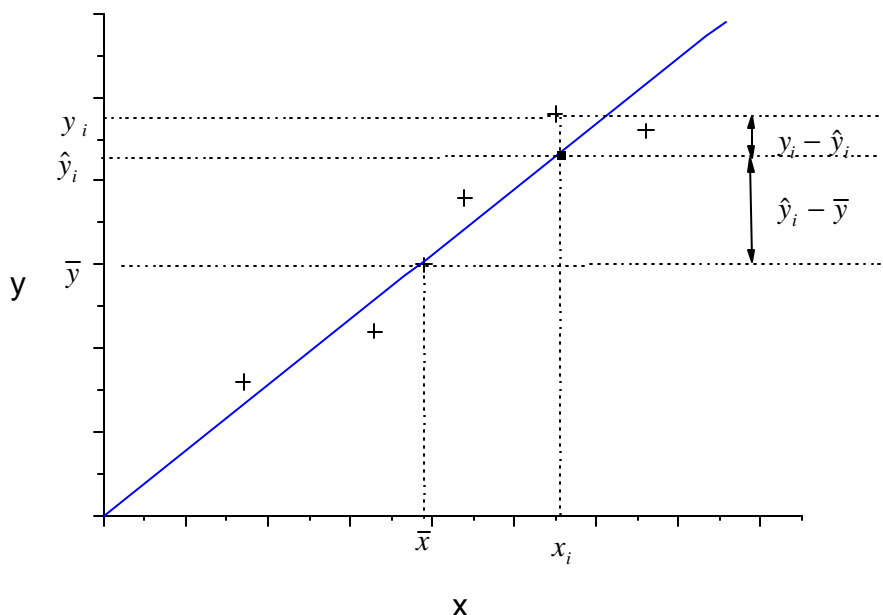
O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à media global.

Como mostra a Figura 3.2.2, o desvio de um valor observado em relação à

média de todas as observações,  $(y_i - \bar{y})$ , pode ser decomposto em duas parcelas:

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (12)$$

FIGURA 3.2.2 – DECOMPOSIÇÃO DO DESVIO EM RELAÇÃO À MÉDIA GLOBAL,  $(y_i - \bar{y})$ , NA SOMA DAS PARCELAS  $(y_i - \hat{y}_i)$  E  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ .



FONTE: NETO et al. (1996)

A primeira parcela,  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ , representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão,  $\hat{y}_i$ , em relação à média global,  $\bar{y}$ . A segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor predito. Num modelo bem ajustado essa diferença deve ser pequena, o que significa dizer, em termos da equação (12), que o desvio  $(y_i - \bar{y})$  deve ser aproximadamente igual ao desvio  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ . Isso é outra maneira de dizer que as previsões estão em boa concordância com as observações.

Esta comparação de desvios pode ser apresentada em termos quantitativos. Elevando a equação (12) ao quadrado e em seguida fazendo o somatório de todos os pontos tem-se:

$$\begin{aligned}\sum (y_i - \bar{y})^2 &= \sum [(\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i)]^2 \\ \sum (y_i - \bar{y})^2 &= \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + 2\sum (\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i) + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2\end{aligned}\quad (12 a)$$

Mas o somatório dos produtos  $\sum (\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i)$  é igual a zero, porque a soma dos desvios é nula, o que reduz a equação a:

$$\begin{aligned}\sum (y_i - \bar{y})^2 &= \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \\ SQ_T &= SQ_R + SQ_r\end{aligned}\quad (13)$$

sendo:

$SQ_T$  = Soma Quadrática Total;

$SQ_R$  = Soma Quadrática devida à regressão (explicada pelo modelo ajustado);

$SQ_r$  = Soma Quadrática devida aos resíduos (não explicada pelo modelo).

Uma parte da variação total das observações  $y_i$  em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado por meio da razão.

$$\begin{aligned}R^2 &= \frac{\text{Variação explicada}}{\text{Variação total}} \\ R^2 &= \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}\end{aligned}\quad (14)$$

O maior valor possível para o  $R^2$  (coeficiente de correlação múltipla ao quadrado) obviamente é um, e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e portanto toda a variação em torno da média for explicada pela regressão. Quanto mais perto de um estiver o valor de  $R^2$ , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados ( $p$ ), isto é,  $(n-p)$ . Logo, o número de graus de liberdade devida à regressão é o número de parâmetros menos 1,  $(p-1)$ . A seguir apresenta-se uma tabela ANOVA típica:

TABELA 3.2 – TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = SQ_R / (p-1)$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = SQ_r / (n-p)$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	

Um teste usual de significância do modelo ajustado é testar a seguinte hipótese nula e alternativa:

$H_0$  : todos os  $\beta_i$  (com exceção de  $\beta_0$ ) são iguais a zero;

$H_1$  : pelo menos um  $\beta_i$  (além de  $\beta_0$ ) é diferente de zero.

Para tal, calcula-se o valor da estatística  $F$  (distribuição  $F$  de Snedecor) dada por:

$$F = \frac{SQ_R / (p-1)}{SQ_r / (n-p)} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (15)$$

Se  $H_0$  é verdadeira, a estatística  $F$  segue a distribuição  $F$  com  $(p-1)$  e  $(n-p)$  graus de liberdade no numerador e denominador, respectivamente.

A seguir, compara-se o valor de  $F$  calculado acima com o valor da estatística  $F_{p-1, n-p}$  tabelado no nível de confiança desejado (Apêndice IV).

Se o valor calculado é maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada. Em outras palavras, ter-se-ia evidência estatística suficiente para nos fazer acreditar na existência de uma relação linear entre as variáveis  $Y$  e  $X$ . Pode-se concluir também que a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada.

Conforme foi descrito acima se percebe a utilidade do teste  $F$  para testar a



significância do modelo ajustado.

Para determinar a importância de um coeficiente individual ( $\beta_i$ ) num modelo de regressão, usa-se um teste baseado na estatística t de Student. O teste t de Student é utilizado para determinar a importância de um coeficiente individual num modelo de regressão.

Um teste usual é testar a seguinte hipótese nula e alternativa:

$$H_0 : \beta_i = 0, \text{ se } |t_i| \leq t_{(\varphi/2; n-p)}$$

$$H_1 : \beta_i \neq 0, \text{ se } |t_i| > t_{(\varphi/2; n-p)}$$

em que:  $p$  = parâmetros do modelo ajustado;

$n$  = tamanho da amostra;

$\varphi$  = nível de significância.

Para tal, calcula-se o valor da estatística t (distribuição t de Student) dada por:

$$t = \frac{\mathbf{b}_i}{\text{erro padrão de } \mathbf{b}_i} \quad (16)$$

Comparando-se este valor calculado com o valor da estatística t de Student tabelado  $t_\varphi$ , onde este valor é tirado da coluna correspondente a  $t_{\varphi/2}$  associado a  $np$  graus de liberdade (Apêndice V).

## CAPÍTULO 4

### APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Após a descrição do capítulo materiais e métodos utilizados neste estudo, iniciou-se este capítulo com a apresentação e análise das voltametrias obtidas através de um estudo do sistema metal/solução. Discutindo-se como eles se relacionam com o sistema, durante a reação de redução do íon chumbo. Na sequência são apresentados os resultados obtidos para eficiência de corrente e consumo energético nas diversas corridas experimentais. Com base nesses resultados e de acordo com o método de mínimos quadrados é apresentada, então, a equação empírica ajustada para esses dados.

Sendo as análises realizadas baseadas nas respectivas correlações ajustadas, e na metodologia das superfícies de respostas. Essas superfícies foram traçadas sempre para o intervalo de domínio dos pontos experimentais (todos os níveis para as variáveis codificadas).

#### 4.1 ESTUDO VOLTAMÉTRICO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO $Pb^{+2}$ NAS SOLUÇÕES

O estudo voltamétrico do sistema  $Fe/Pb(NO_3)_2$  e  $NaNO_3$  teve como objetivo identificar a ocorrência de reação de redução de chumbo em determinadas condições (diferentes concentrações de chumbo e do eletrólito suporte).

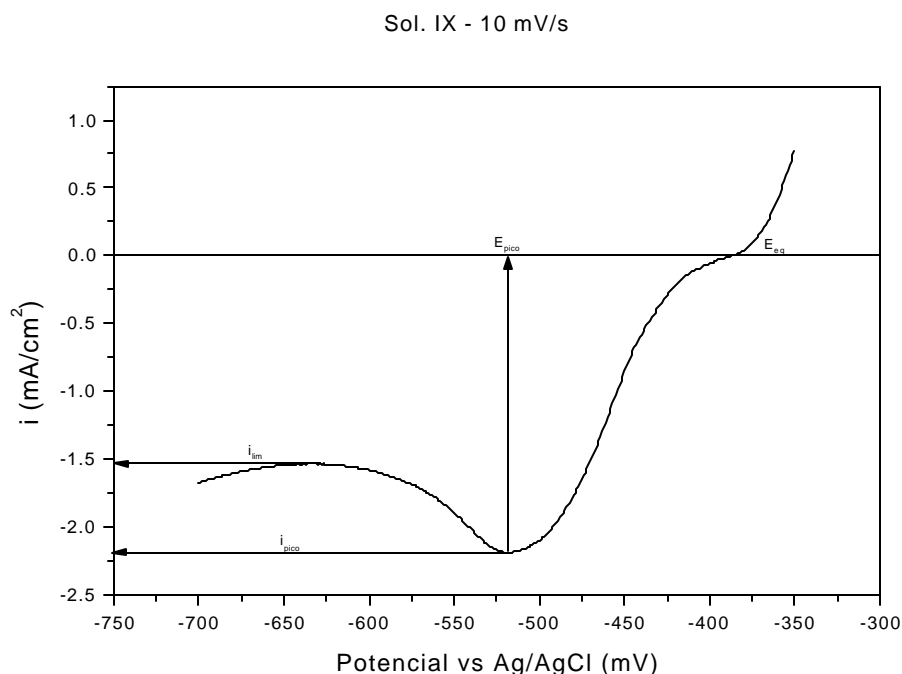
Na Figura 4.1.1, observa-se que a reação de redução do íon chumbo, teve início a partir de um potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ) em -387 mV. Para as curvas voltamétricas apresentadas neste trabalho, os valores de potencial elétrico serão sempre expresso em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl.

Em seguida, observa-se um aumento acentuado da densidade de corrente

aplicada no eletrodo até que se atinge um pico. Este ponto de pico é caracterizado por uma densidade de corrente de pico  $i_{\text{pico}}$  ( $-2,19 \text{ mA/cm}^2$ ) e um potencial de pico  $E_{\text{pico}}$  ( $-518 \text{ mV}$ ).

Após o pico atinge-se uma região de patamar, indicando que a reação de redução do íon chumbo está totalmente controlada por transporte de massa. Nesta região de patamar pode ser obtido o valor da densidade de corrente limite  $i_{\text{lim}}$  ( $-1,54 \text{ mA/cm}^2$ ) para a reação de redução do  $\text{Pb}^{+2}$ .

FIGURA 4.1.1 - VOLTAMOGRAMA PARA O SISTEMA  $\text{Pb/Pb(NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3$   $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  OBTIDO COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE  $10 \text{ mV/s}$ .



Logo após esta região de patamar, observa-se a influência da reação de redução do  $\text{H}^+$  que, para um eletrodo de aço, tem início num potencial de cerca de  $-550 \text{ mV}$ . Esta reação está evidenciada no voltamograma da solução de branco, apresentada na Figura 4.1.2.

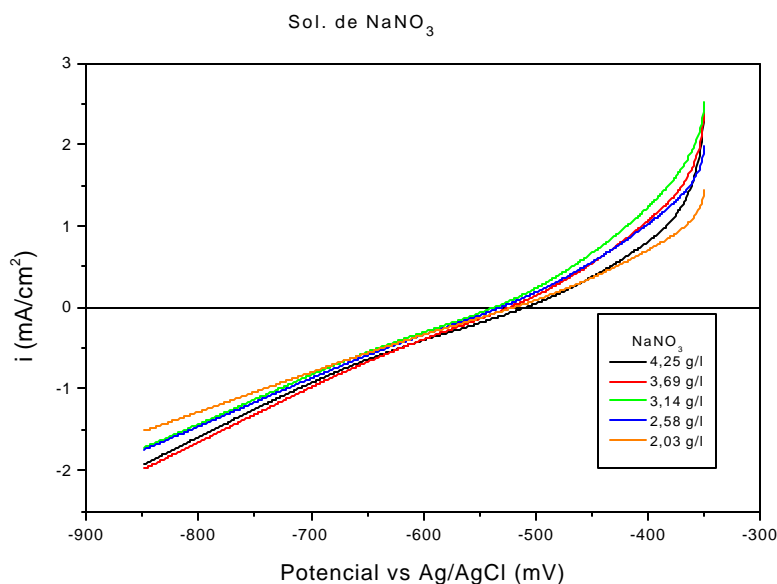
Através da Figura 4.1.2 observa-se que só haverá reação significativa de

redução do hidrogênio para potenciais mais negativos que -650 mV. Isto significa um sobrepotencial de cerca de 263 mV em relação ao potencial de equilíbrio da reação de redução de íons chumbo.

Baseando-se na curva voltamétrica, pode-se concluir que existem apenas duas reações a serem consideradas: a de redução do íon chumbo e a de redução de  $H^+$ .

Observa-se através da Figura 4.1.2 que não há variação significativa no potencial e no comportamento das curvas.

FIGURA 4.1.2 - VOLTAMOGRAMA DO SISTEMA Pb/ $NaNO_3$ , PARA DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE  $NaNO_3$ , OBTIDO COM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.



#### 4.1.1 Variação da concentração de íons chumbo

Nas Figuras 4.1.3 a 4.1.5 são apresentados os voltamogramas das soluções utilizadas apresentando o efeito da variação da concentração de íon chumbo sobre a densidade de corrente de reação e dos potenciais de equilíbrio e de redução do  $H^+$ .

Os valores de concentração de  $Pb/Pb(NO_3)_2$  e  $NaNO_3$  estão apresentados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 – VALORES DE CONCENTRAÇÕES DE Pb/Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> E NaNO<sub>3</sub>

Descrição	SOL. I	SOL. II	SOL. III	SOL. IV	SOL. V	SOL. VI	SOL. VII	SOL. VIII	SOL. IX
Pb (ppm)	500	500	1400	1400	950	950	950	50	1850
NaNO <sub>3</sub> (g/l)	3,69	2,58	3,69	2,58	3,14	4,25	2,03	3,14	3,14

O aumento das densidades de corrente limite e de pico também é verificado. Entretanto, observa-se que a influência do início da reação de redução de H<sup>+</sup> tem início num potencial em torno de -650 mV para todas as condições.

Nestes voltamogramas, observa-se uma sensível influência da variação da concentração do íon chumbo sobre a taxa de reação. Este aumento da taxa de reação é acompanhado pelo aumento da densidade de corrente limite de reação. Através da Figura 4.1.5 as Soluções VIII e IX, representam as curvas de menor e maior concentração de íons chumbo, pode-se observar claramente estas diferenças.

FIGURA 4.1.3 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES I E III PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.

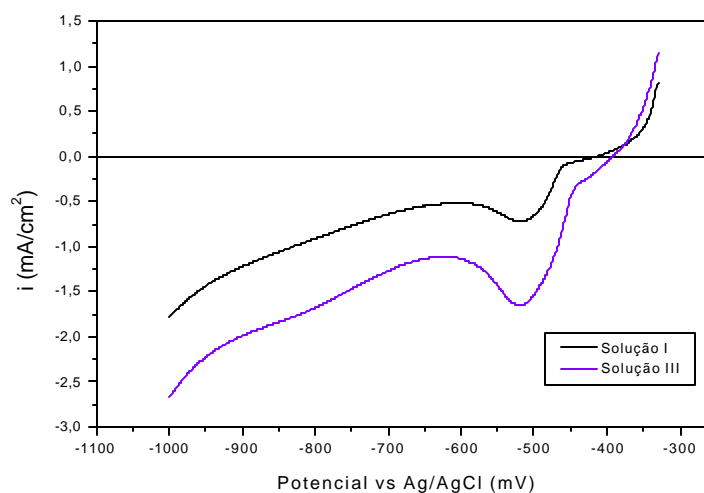


FIGURA 4.1.4 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES II E IV PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.

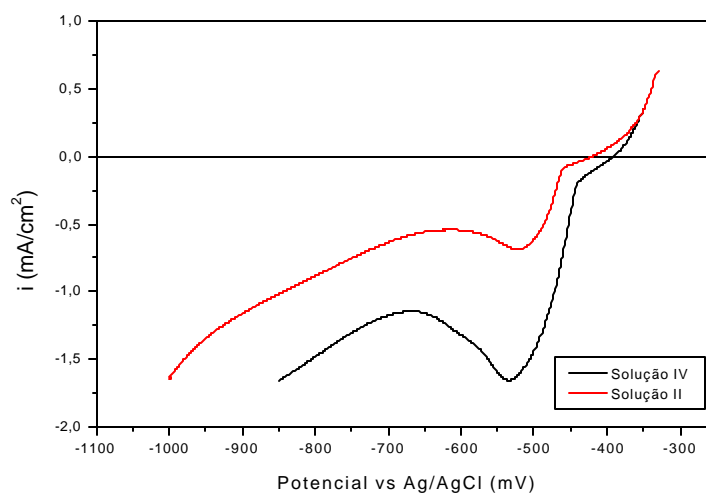
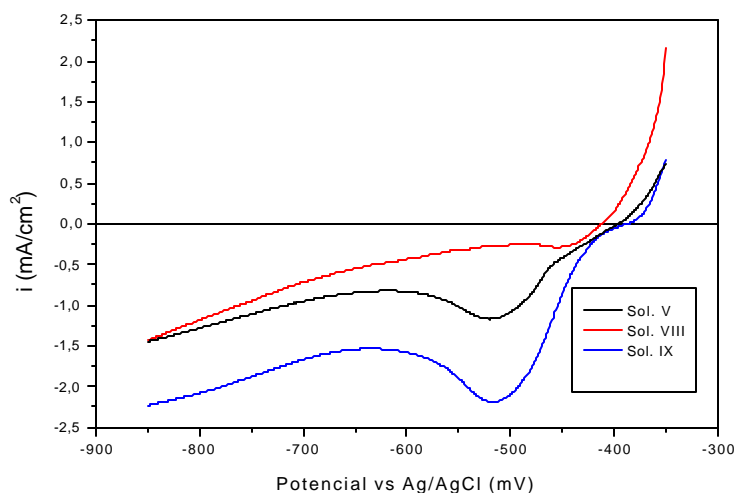


FIGURA 4.1.5 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES V, VIII E IX PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.



#### 4.1.2 Variação da concentração do eletrólito suporte

Com relação à influência da variação da concentração do  $\text{NaNO}_3$ , para uma mesma concentração de íon chumbo, não se observou alteração significativa nos potenciais das reações envolvidas. Observou-se, entretanto, uma variação nas taxas de

reação representada pela variação na densidade de corrente de deposição quando o sistema encontra-se com maior quantidade de eletrólito suporte. Estas observações podem ser verificadas nos voltamogramas apresentados nas Figuras 4.1.6 a 4.1.8.

FIGURA 4.1.6 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES I E II PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.

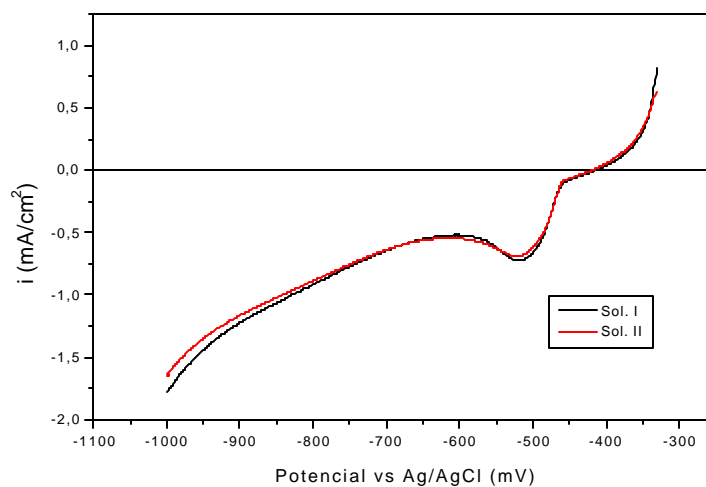


FIGURA 4.1.7 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES III E IV PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.

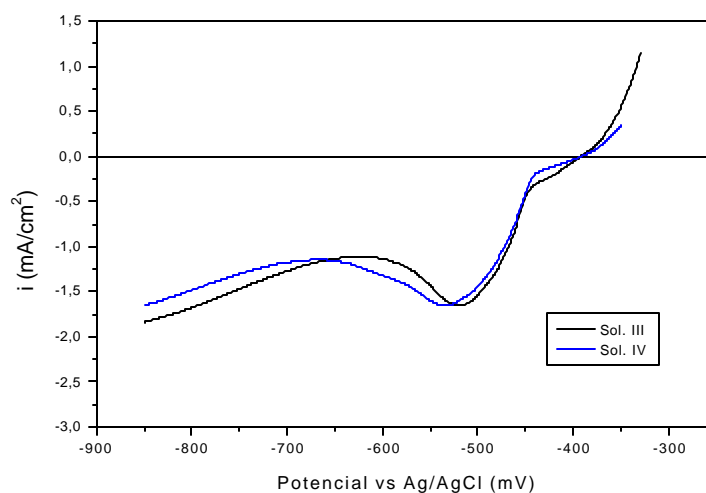
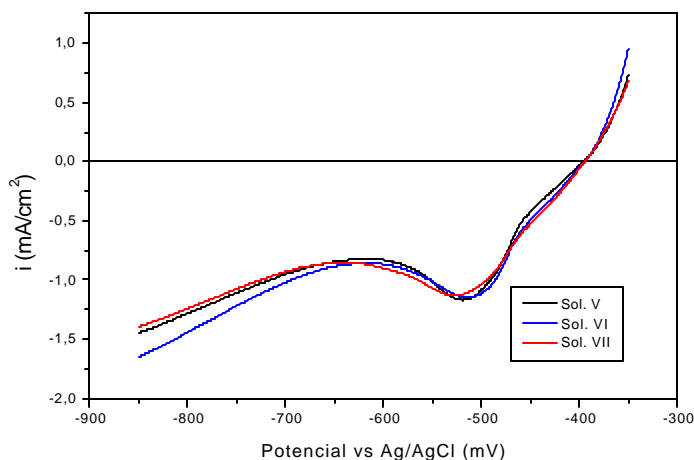


FIGURA 4.1.8 - VOLTAMOGRAMA DO CHUMBO NAS SOLUÇÕES V, VI E VII PARA VELOCIDADE DE VARREDURA DE 10 mV/s.



## 4.2 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DAS SOLUÇÕES

### 4.2.1 Variação da concentração do íon chumbo ( $\text{Pb}^{+2}$ )

Nos voltamogramas apresentados nas Figuras 4.1.3 a 4.1.5, observa-se uma sensível influência da variação da concentração do íon chumbo sobre a taxa de reação. Este aumento da taxa de reação é acompanhado pelo aumento da densidade de corrente limite, ou seja, a densidade de corrente limite é diretamente proporcional à concentração de íons chumbo na solução [PONTE (1998)]. Observa-se através da Figura 4.1.5 que a reação de redução do íon chumbo para a Solução VIII (50 ppm), provavelmente está controlada por transporte de massa. Para verificar esta observação foi realizada o cálculo do coeficiente de transporte de massa ( $k_M$ ), utilizando os parâmetros adimensionais de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sh), para correlacionar as propriedades de transporte de massa, conforme BERTAZZOLI et al. (1998) e RAGNINI et al. (2000).

A equação que correlaciona a transferência de massa média para eletrodos de leito fluidizado, segundo PLETCHER e WALSH (1990), é a seguinte:



$$Sh = 1,52.Re^{0,55}.Sc^{0,33} \quad \text{para } Re > 35 \quad (23)$$

onde:

$$Re = v.d_p.v^{-1}$$

$v$  = velocidade do eletrólito (m/s)

$d_p$  = diâmetro da partícula =  $1.10^{-3}$  m

$\nu$  = viscosidade cinemática do eletrólito =  $1.10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s [BERTAZZOLI et al. (1998)]

$$Sh = k_M.d_p.D^{-1}$$

$k_M$  = coeficiente de transporte de massa (m/s)

$D$  = coeficiente de difusão =  $2.10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [BERTAZZOLI et al. (1998)]

$$Sc = \nu.D^{-1}$$

TABELA 4.2 - VALORES DOS NÚMEROS DE REYNOLDS, SHERWOOD, SCHMIDT E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA PARA CONCENTRAÇÃO DE 50 PPM.

Vazão ( $10^6$ m <sup>3</sup> /s)	Re	Sh	$k_M$ (m.s <sup>-1</sup> )	Sc
78,83	50,9	102,57	$2,05.10^{-4}$	500
86,69	56	108,17	$2,20.10^{-4}$	500
94,61	61	113,38	$2,27.10^{-4}$	500
102,52	66	118,40	$2,37.10^{-4}$	500
110,39	71	123,26	$2,46.10^{-4}$	500

Os valores obtidos de  $k_M$  estão de acordo com os valores obtidos por RAGNINI et al. (2000), que obteve os seguintes resultados  $1,1.10^{-4}$  m/s <  $k_M$  <  $2,8.10^{-4}$  m/s trabalhando com vazões entre  $13,89.10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s a  $111.10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s., indicando assim que a reação para a Sol. VIII (50 ppm) está controlada por transporte de massa.

#### 4.2.2 Variação da concentração do eletrólito suporte

Para uma mesma concentração de íon chumbo, variando a concentração de eletrólito suporte não é observado nenhuma alteração significativa na densidade de

corrente limite como mostram as Figuras 4.1.6 a 4.1.8. Isso se deve ao fato do eletrólito suporte ser apenas um transportador de carga e pode influenciar apenas na reação de redução do hidrogênio.

### **4.3 EFICIÊNCIA DE CORRENTE**

#### **4.3.1 Resultados Obtidos**

Na Tabela 4.3 estão dispostos os valores de eficiência de corrente obtidos para as diversas corridas experimentais.

As primeiras cinco colunas mostram os respectivos níveis utilizados para cada variável. Optou-se por apresentá-los na forma não codificada (embora o ajuste se refira à forma codificada), de modo a permitir melhor visualização dos experimentos realizados.

TABELA 4.3 – RESULTADOS OBTIDOS PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE

Corrida	Concentração de Pb (ppm)	Concentração de NaNO <sub>3</sub> (g/l)	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /s)	I (A)	EC (%)
1	500	3,69	86,69	0,5	56.00
2	500	3,69	86,69	0,9	75.30
3	500	3,69	102,52	0,5	48.00
4	500	3,69	102,52	0,9	50.00
5	500	2,58	86,69	0,5	72.00
6	500	2,58	86,69	0,9	63.30
7	500	2,58	102,52	0,5	68.30
8	500	2,58	102,52	0,9	48.50
9	1400	3,69	86,69	0,5	69.00
10	1400	3,69	86,69	0,9	79.50
11	1400	3,69	102,52	0,5	70.50
12	1400	3,69	102,52	0,9	80.00
13	1400	2,58	86,69	0,5	60.50
14	1400	2,58	86,69	0,9	50.50
15	1400	2,58	102,52	0,5	74.00
16	1400	2,58	102,52	0,9	60.00
17	50	3,14	94,61	0,7	41.00
18	1850	3,14	94,61	0,7	68.00
19	950	4,25	94,61	0,7	58.00
20	950	2,03	94,61	0,7	55.50
21	950	3,14	78,83	0,7	60.00
22	950	3,14	110,39	0,7	55.00
23	950	3,14	94,61	0,2	68.00
24	950	3,14	94,61	1,0	72.70
25	950	3,14	94,61	0,7	57.50
26	950	3,14	94,61	0,7	57.20
27	950	3,14	94,61	0,7	56.50
28	950	3,14	94,61	0,7	56.70
29	950	3,14	94,61	0,7	55.00
30	950	3,14	94,61	0,7	56.30
31	950	3,14	94,61	0,7	56.80
32	950	3,14	94,61	0,7	56.30
33	950	3,14	94,61	0,7	55.70
34	950	3,14	94,61	0,7	55.30
35	950	3,14	94,61	0,7	56.50
36	950	3,14	94,61	0,7	56.00

#### 4.3.1.1 Ajuste da Eficiência de corrente como função das variáveis

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados descritos em 3.2.3.2 foram estimados os coeficientes para a equação de segunda ordem do tipo:

$$EC = \beta_0 + \beta_1 C_{Pb} + \beta_2 C_{Na} + \beta_3 Q + \beta_4 I + \beta_{11} C_{Pb}^2 + \beta_{22} C_{Na}^2 + \beta_{33} Q^2 + \beta_{44} I^2 + \beta_{12} C_{Pb} C_{Na} + \beta_{13} C_{Pb} Q + \beta_{14} C_{Pb} I + \beta_{23} C_{Na} Q + \beta_{24} C_{Na} I + \beta_{34} Q I \quad (17)$$

Os coeficientes obtidos ( $\beta$ ), bem como os respectivos erros – padrões, testes t de Student, e níveis de significância encontram-se na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (17)

Coeficiente	Valor Estimado	Desvio padrão	t de Student	Nível de Significância
$\beta_0$	56,32	0,94	60,04	0
$\beta_1$	4,86	0,66	7,32	0
$\beta_2$	-1,51	0,66	-2,27	0,034
$\beta_3$	-1,53	0,66	-2,31	0,031
$\beta_4$	-0,07	0,66	-0,11	0,911
$\beta_{11}$	0,26	0,57	0,46	0,650
$\beta_{22}$	0,83	0,57	1,44	0,165
$\beta_{33}$	1,01	0,57	1,77	0,092
$\beta_{44}$	4,23	0,57	7,36	0
$\beta_{12}$	-4,80	0,81	-5,91	0
$\beta_{13}$	4,80	0,81	5,91	0
$\beta_{14}$	0,20	0,81	0,25	0,808
$\beta_{23}$	2,24	0,81	2,75	0,012
$\beta_{24}$	-5,86	0,81	-7,22	0
$\beta_{34}$	-2,09	0,81	-2,57	0,018

Adotando um nível de 5% de significância, pode-se observar que os coeficientes  $\beta_4$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{33}$ , e  $\beta_{14}$  apresentaram níveis de significância maiores que 5%. Isto quer dizer que estes não apresentam valores estatisticamente significativos, somente serão considerados estaticamente significativos quando o nível de significância calculado for menor que o adotado. Portanto, estes coeficientes podem ser retirados da equação.

Assim, a equação a ser ajustada apresenta a seguinte forma:

$$EC = \beta_0 + \beta_1 C_{Pb} + \beta_2 C_{Na} + \beta_3 Q + \beta_{44} I^2 + \beta_{12} C_{Pb} C_{Na} + \beta_{13} C_{Pb} Q + \beta_{23} C_{Na} Q + \beta_{24} C_{Na} I + \beta_{34} Q I \quad (18)$$

Os coeficientes ajustados para essa nova equação encontram-se na Tabela 4.5 seguidos pelos respectivos erros - padrões, testes t de Student e níveis de significância. Sendo que agora todos os coeficientes apresentam nível de significância inferior a 5% e devem ser mantidos no ajuste.

TABELA 4.5 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (18)

Coeficiente	Valor Estimado	Desvio padrão	t de Student	Nível de Significância
$\beta_0$	57,72	0,67	86,23	0
$\beta_1$	4,86	0,67	7,26	0
$\beta_2$	-1,51	0,67	-2,25	0,033
$\beta_3$	-1,53	0,67	-2,29	0,030
$\beta_{44}$	4,23	0,58	7,29	0
$\beta_{12}$	-4,80	0,82	-5,85	0
$\beta_{13}$	4,80	0,82	5,85	0
$\beta_{23}$	2,24	0,82	2,73	0,011
$\beta_{24}$	-5,86	0,82	-7,15	0
$\beta_{34}$	-2,09	0,82	-2,55	0,017

Assim, a equação empírica que relaciona eficiência de corrente às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$EC = 57,72 + 4,86 C_{Pb} - 1,51 C_{Na} - 1,53 Q + 4,23 I^2 - 4,80 C_{Pb} C_{Na} + 4,80 C_{Pb} Q + 2,24 C_{Na} Q - 5,86 C_{Na} I - 2,09 Q I \quad (19)$$

A Tabela 4.6 traz o quadro de análise de variância para o ajuste da equação (19), juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) e os valores calculados ( $F_c$ ) e tabelado ( $F_t$ ) da distribuição F – nível de significância de 0,1% do modelo.

TABELA 4.6 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO (19)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	2686,31	9	298,48	27,76
Resíduo	279,58	26	10,75	
TOTAL	2965,89	35	-	

$$R^2 = 0,9057 \quad F_t = 4,64$$

FIGURA 4.3.1 VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO (19)

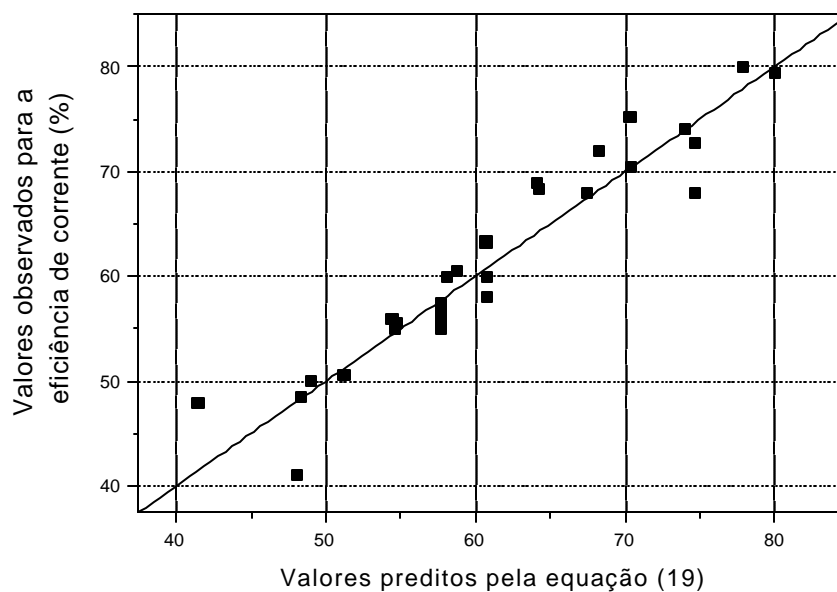
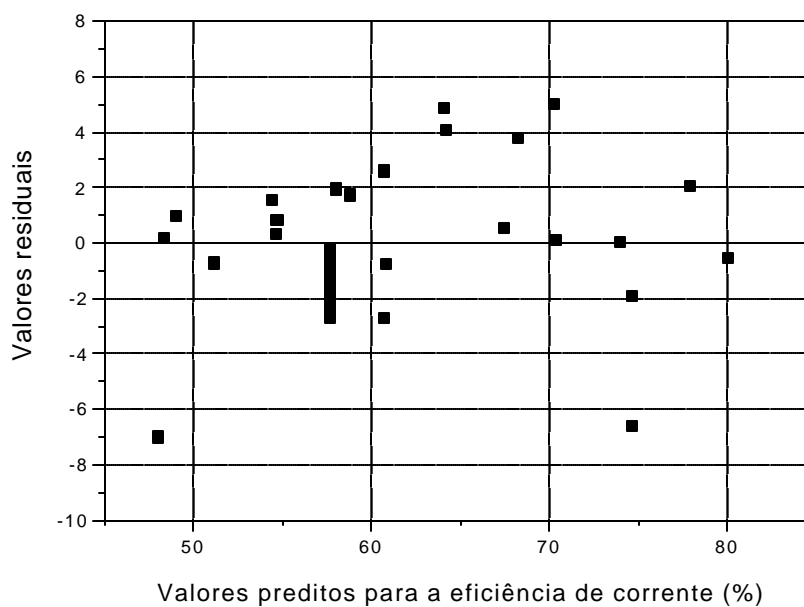


FIGURA 4.3.2 DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO (19)



### 4.3.2 Análise da Eficiência de Corrente

Na correlação obtida para a eficiência de corrente, equação (19), o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância (0,1%) do ajuste de 99,9% (ver tabela 4.5). Logo, a equação (19) é estatisticamente significativa.

O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) foi de 0,9057 (90,57%), o que implica em boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais. A Figura 4.3.1 fornece uma boa visualização desse ajuste, na qual verifica-se que os valores para a eficiência de corrente experimental estão muito próximos dos valores da eficiência encontrados pela equação (19) de ajuste. Isto significa, que 90,57% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 9,43% com os resíduos.

A distribuição aleatória dos resíduos, apresentada na Figura 4.3.2, confirma a validade da correlação, pois os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, sem nenhuma observação muito discrepante e os pontos parecendo respeitar as probabilidades de uma distribuição normal.

É importante observar que embora a correspondência entre os valores experimentais obtidos e os preditos pela equação (19) não sejam idênticos, correspondendo a uma correlação ajustada em 100%, a maior diferença apresentada entre eles é de aproximadamente 8 %, o que pode ser visto na Figura 4.3.1.

Pode-se observar na equação (19) uma grande dificuldade na análise da influência direta das variáveis na eficiência de corrente, uma vez que alguns dos termos desta equação estão inter-relacionados. A concentração de nitrato de sódio se encontra sob a influência da concentração dos íons chumbo, da corrente e da vazão. A vazão também depende da concentração dos íons chumbo e da corrente. Na equação (19) a corrente aparece em um termo quadrático.

Em função dessas interações, só é possível avaliar diretamente a influência das concentrações do eletrólito suporte e íon chumbo bem como da vazão sobre a

eficiência de corrente.

### 4.3.3 Análise das Superfícies de Respostas

A metodologia de superfície de resposta, segundo Barros Neto [BARROS NETO et al (1996)], é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais que vem sendo usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Ela é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Buscando uma melhor visualização do comportamento da resposta de eficiência de corrente em função das variáveis estudadas, foram traçadas superfícies de respostas baseadas na equação (19). Adotou-se a seguinte estratégia para a sua obtenção.

- Escolha de duas variáveis dentre as quatro estudadas;
- Manutenção de uma terceira variável constante no seu valor máximo (em termos das variáveis codificadas, Tab.3.1) e o traço de três superfícies diferentes em que a quarta variável assumia valores constantes respectivamente de -2, 0 e 2 (codificados), ou seja, seus valores extremos e o intermediário;
- Em seguida, mais três superfícies de respostas diferentes são traçadas sendo a quarta variável mantida constante em seu valor máximo com a terceira variável assumindo valores de -2, 0 e 2.

Esse procedimento foi realizado para todas as combinações de duas variáveis

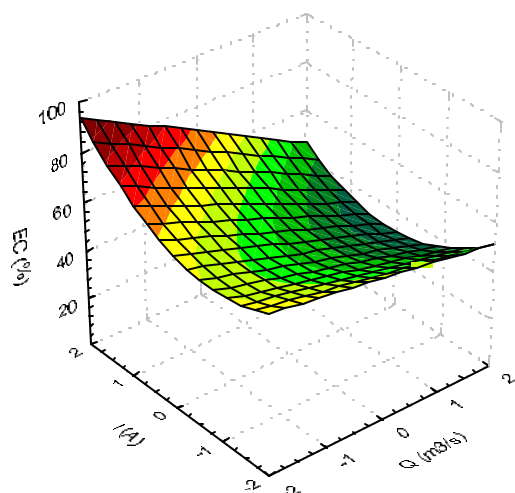
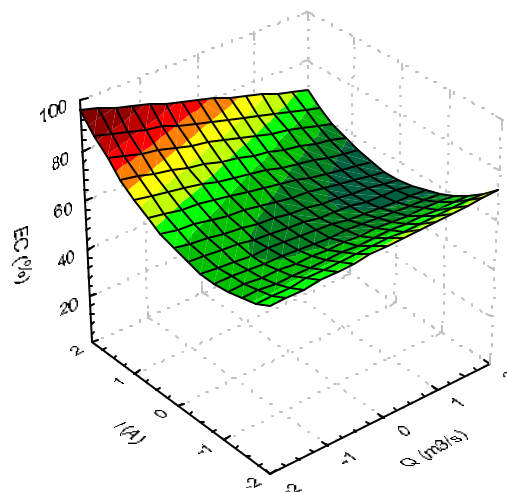
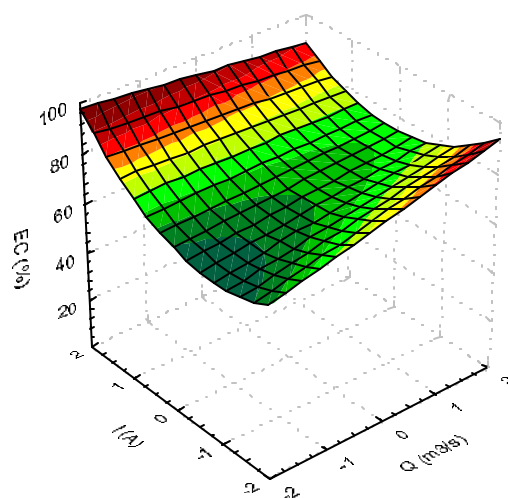


possíveis nesse caso. As equações relativas a cada superfície podem ser encontradas no Apêndice II.

Através das superfícies apresentadas, a influência das variáveis na eficiência de corrente foi avaliada em função de cada um dos fatores estudados: vazão (Q), corrente (I), concentração dos íons de chumbo ( $C_{Pb}$ ) e concentração do eletrólito suporte, nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ). A seguir serão discutidos como estas variáveis alteram o comportamento da resposta.

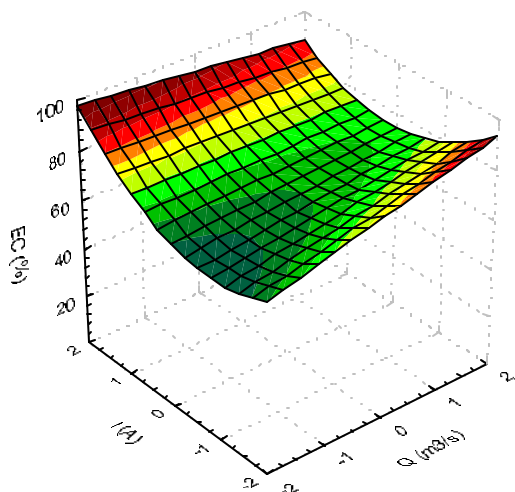
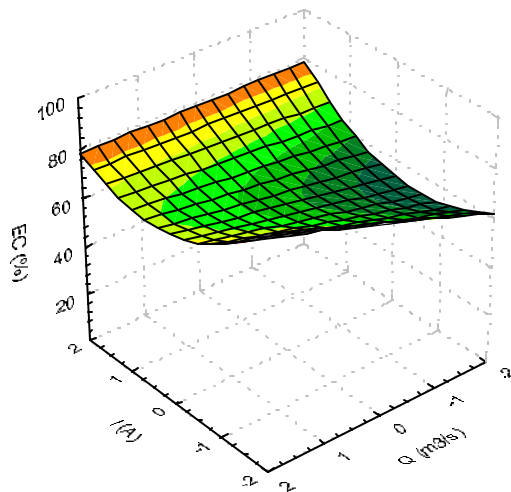
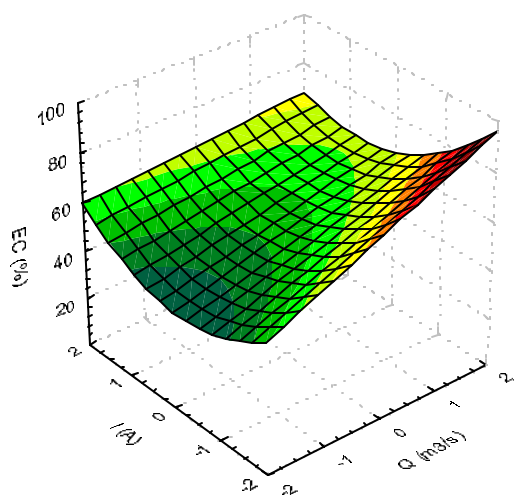
As diversas superfícies obtidas estão mostradas nas Figuras 4.3.3 a 4.3.14.

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da corrente ( $I$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ). Mantendo a  $C_{Na}$  constante no maior valor, nível -2 (Figura 4.3.3).
    - Quando a corrente está no seu nível superior (nível 2) a eficiência de corrente apresenta ótimos valores, para todos os níveis assumidos da  $C_{Pb}$ , sendo que um maior valor de eficiência de corrente ocorre para a condição imposta pelo (nível 2). Isto ocorre devido ao aumento da taxa de reação uma vez que houve um aumento da concentração da espécie chumbo. Quando a corrente está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos para os níveis de  $C_{Pb}$  mínimo (nível -2) e intermediário (nível 0). Porém, quando a  $C_{Pb}$  assume o seu valor máximo (nível 2) a eficiência de corrente tem acréscimo de aproximadamente 20%.
    - Quando a vazão está no seu nível superior (nível 2) há um aumento generalizado da eficiência de corrente. Isto ocorre devido a maior renovação das espécies reativas aumentando a densidade de corrente limite. Isto afasta a possibilidade da reação estar limitada por transporte de massa. Quando a vazão está no seu nível inferior (nível -2) a eficiência de corrente apresenta valores mínimos maiores que 60% em todos os níveis de  $C_{Pb}$  assumido.
- Em todos os casos, a condição ótima sempre correlaciona maior corrente a uma menor vazão.

FIGURA 4.3.3 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PA RA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na}=2$ )(a)  $C_{Pb} = -2$ (b)  $C_{Pb} = 0$ (c)  $C_{Pb} = 2$ 

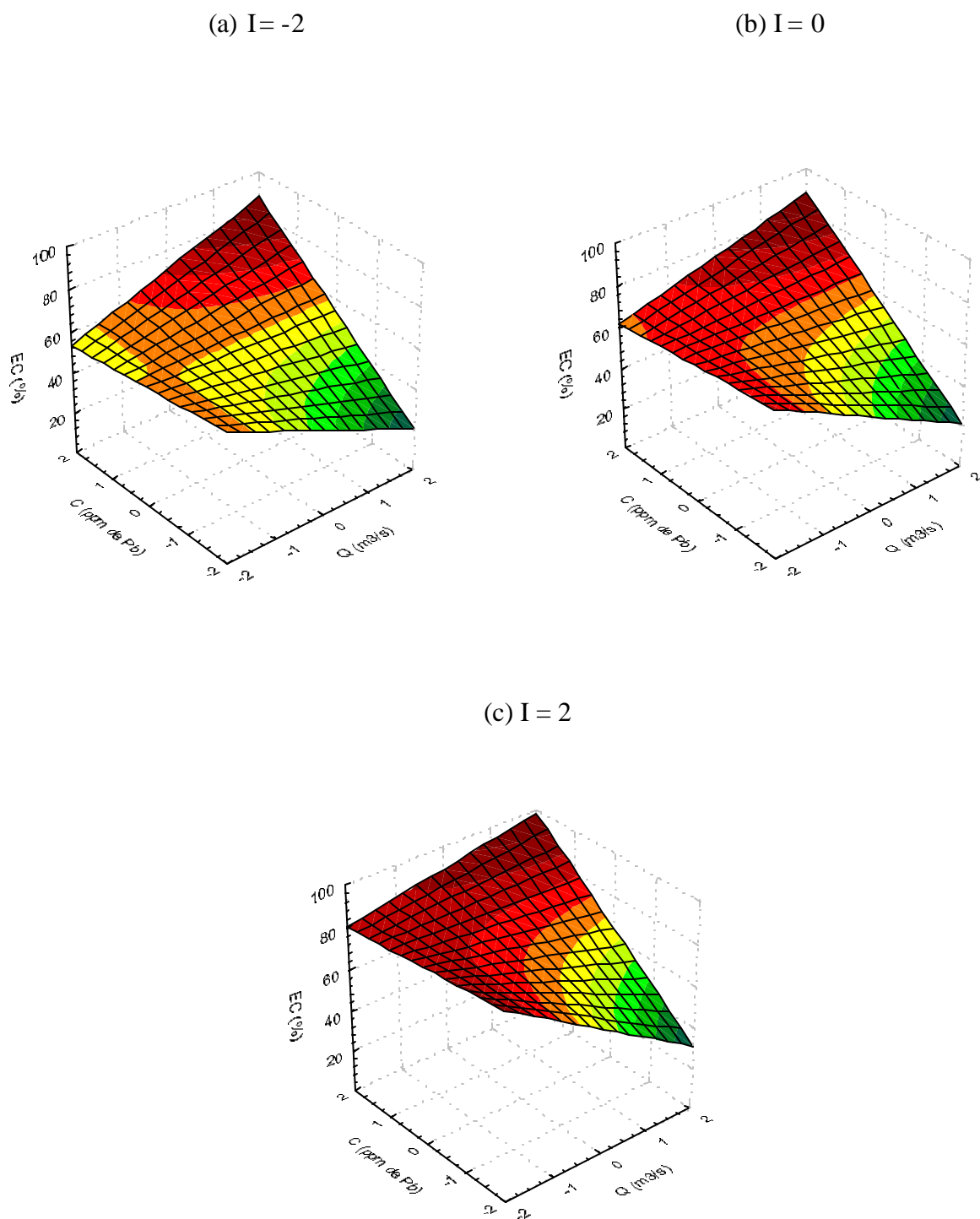
- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da corrente ( $I$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e mantendo a  $C_{Pb}$  constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.4).
  - Quando a corrente está no seu nível superior (nível 2) a eficiência de corrente apresenta valores decrescente à medida que diminui a concentração do eletrólito suporte ( $C_{Na}$ ). O aumento da condutividade específica da solução desfavorece a polarização implicando no aumento da eficiência de corrente, pela inibição de reações paralelas como o da redução do íon  $H^+$ . Quando a  $C_{Na}$  assume o maior valor (nível -2) a eficiência de corrente apresenta valores próximos de 100%. Este comportamento pode estar relacionado a uma maior facilidade no transporte de carga. Quando a corrente está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente se mostra dependente do valor da concentração do eletrólito suporte, variando entre 58% a 72%. Nas curvas de eficiência de corrente com relação à variação da corrente sempre se observa um mínimo. Provavelmente, este comportamento ocorre devido a corrente ser o termo quadrático da equação (equação 19) obtida para a eficiência de corrente. Pode ser observado que sempre que surge o termo relacionado a corrente este fato ocorre.
  - Quando a vazão está no seu nível superior (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores entre 80 e 100% para todos os níveis assumidos pela  $C_{Na}$ , indicando que a concentração do eletrólito suporte não exerce influência significativa na eficiência de corrente para condição de maior concentração de chumbo. Para a vazão no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente mostra-se dependente do valor da concentração do eletrólito suporte ( $C_{Na}$ ).

A condição ótima é obtida, portanto, na situação de maior concentração de nitrato de sódio, sendo que, com a diminuição da corrente, deve-se aumentar a vazão. Este comportamento deve estar relacionado, provavelmente, a uma melhor condição no transporte de massa.

FIGURA 4.3.4 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA A CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{pb}=2$ )(a)  $C_{Na} = -2$ (b)  $C_{Na} = 0$ (c)  $C_{Na} = 2$ 

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro à corrente ( $I$ ) e  $C_{Na}$  mantida no seu maior valor, nível -2 (Figura 4.3.5):
  - Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível superior (nível 2) a eficiência de corrente apresenta valores crescente com o aumento da corrente. Neste caso, observa-se que um maior valor de eficiência de corrente ocorre para a condição imposta pelo (nível 2) devido ao aumento da taxa de reação. Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível inferior (nível -2) a eficiência de corrente apresenta-se quase que constante com o aumento da  $C_{Pb}$  mas, de uma forma geral, apresenta um melhor resultado para condição de maior corrente (nível 2).
  - Quando a vazão está no seu nível superior (nível 2) a eficiência de corrente apresenta valores próximos para os níveis de corrente mínimo (nível -2) e intermediário (nível 0), havendo um aumento deste valor para o maior nível de corrente (nível 2) de aproximadamente 60%. Quando a vazão está no seu nível inferior (nível -2) a eficiência de corrente apresenta valores maiores que 60% em todos os níveis de corrente assumido. Entretanto, para o maior nível de corrente o valor da eficiência de corrente atinge aproximadamente 80%. Provavelmente este comportamento ocorre devido á condição operacional propiciar um melhor contato entre partículas ao longo de todo o reator, facilitando a transferência de cargas.

A condição ótima de processo está relacionada a diagonal obtida pelo aumento progressivo da vazão com o aumento da concentração do nitrato de chumbo observada na condição de maior corrente.

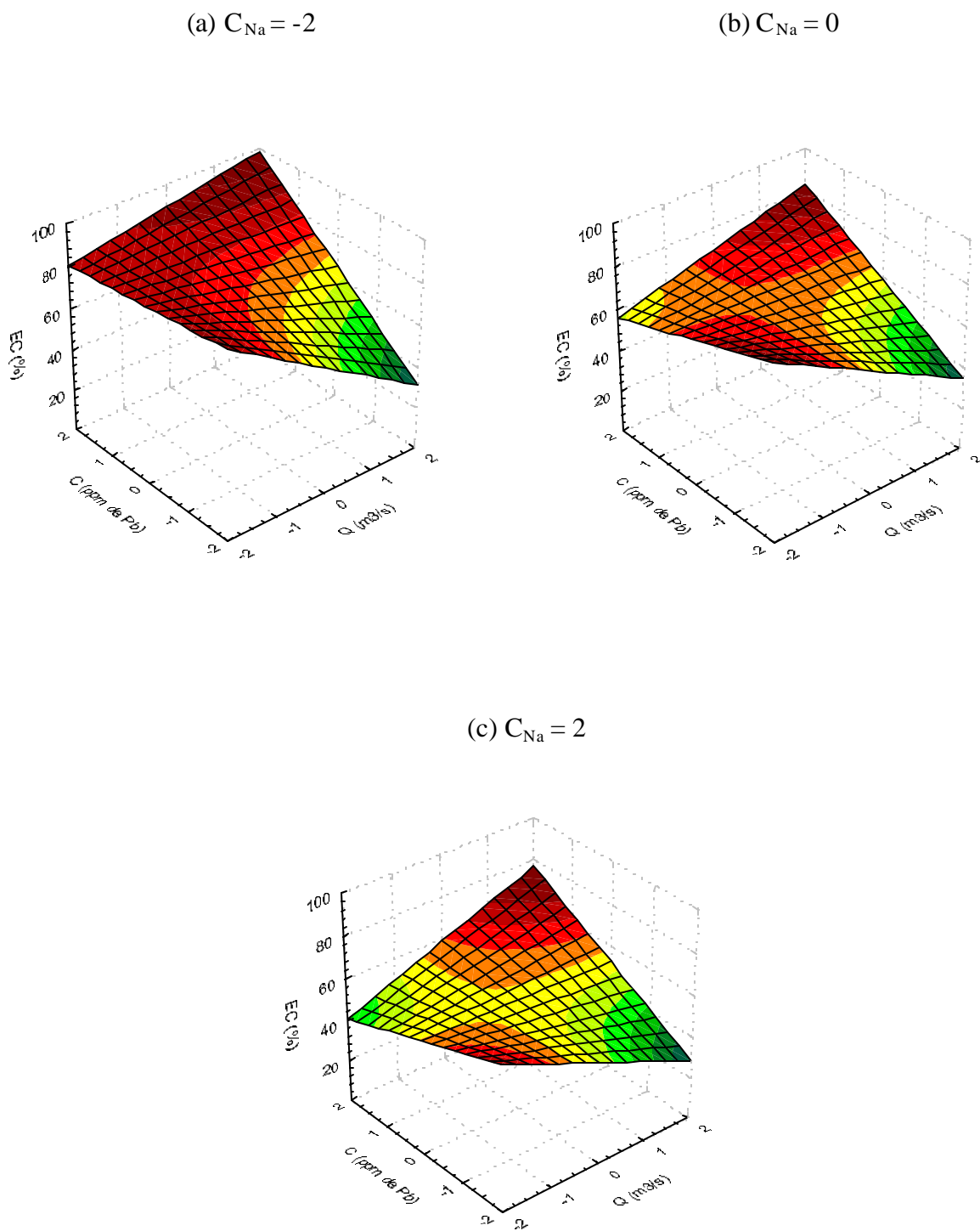
FIGURA 4.3.5 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração de íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) para corrente constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.6):
- Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível superior (nível 2) a eficiência de corrente apresenta maior valor para a condição de maior  $C_{Na}$ , imposta pelo nível -2. Isto ocorre, conforme já comentado, devido à facilidade no transporte de cargas. A eficiência de corrente diminui com a diminuição da concentração do eletrólito suporte ( $C_{Na}$ ), consequência direta da diminuição da condutividade específica da solução e do aumento da taxa de reações paralelas causada pela polarização do sistema.
  - Quando a vazão está no seu nível máximo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos independente dos valores assumidos pela  $C_{Na}$  mostrando-se, neste caso, que o efeito da  $C_{Na}$  não foi tão significativo. Por sua vez, quando a vazão está no seu nível mínimo (nível -2), a eficiência de corrente apresenta maiores valores para a maior  $C_{Na}$  (nível -2) devido, provavelmente, ao favorecimento na transferência de cargas.

A condição ótima, neste caso, está relacionada a diagonal obtida pelo aumento progressivo da vazão com o aumento da concentração do nitrato de chumbo na condição de maior concentração de nitrato de sódio.



FIGURA 4.3.6 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CORRENTE (I = 2)

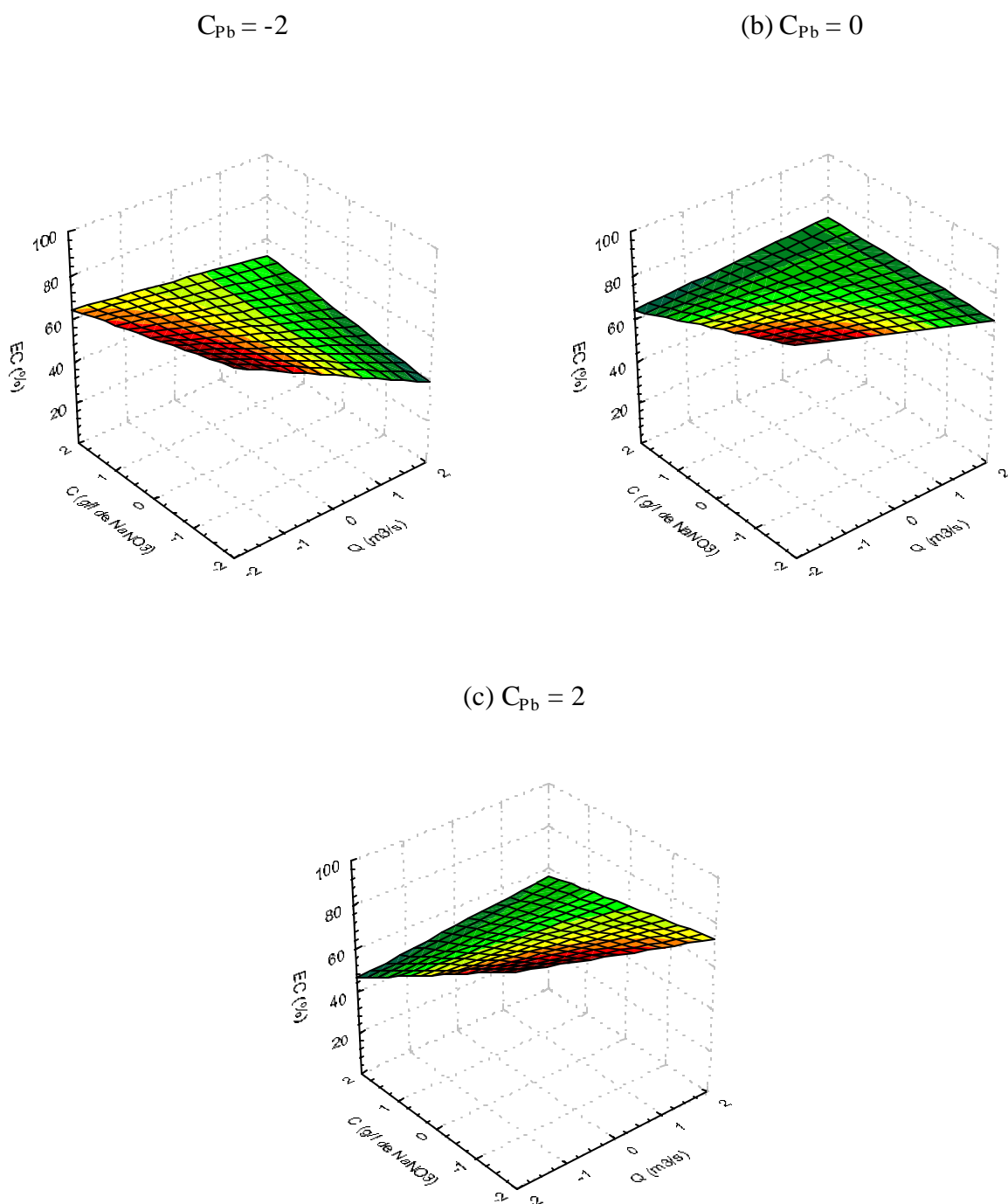


❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e uma corrente ( $I$ ) constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.7):

- Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor máximo (nível -2) a eficiência de corrente apresenta valores elevados independentemente dos valores assumidos pela  $C_{Pb}$ , (Figuras 4.1.6 a 4.1.8). Da mesma forma, quando a  $C_{Na}$  está no seu valor mínimo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos independente dos valores assumidos pela  $C_{Pb}$ , sendo que a diferença entre o maior e o menor valor da eficiência de corrente é de aproximadamente 28%.
- Quando a vazão está no seu nível máximo (nível 2) a eficiência de corrente aumenta à medida que a  $C_{Pb}$  aumenta. Este comportamento ocorre provavelmente devido a maior renovação das espécies a serem depositadas afastando assim a possibilidade da reação estar limitada por transporte de massa e inibindo a ocorrência de reações paralelas. Quando a vazão está no seu nível mínimo (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores maiores, provavelmente pelo fato do reator possibilitar um maior contato entre as partículas, facilitando a transferência de cargas.

A condição ótima está relacionada a diagonal obtida pela diminuição progressiva da vazão com o aumento da concentração do nitrato de sódio para todas as condições de concentração de nitrato de chumbo.

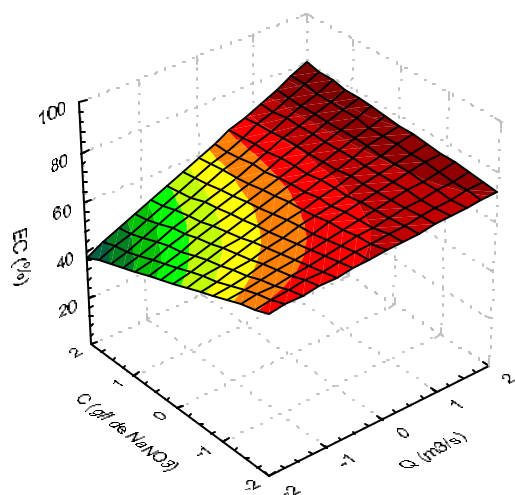
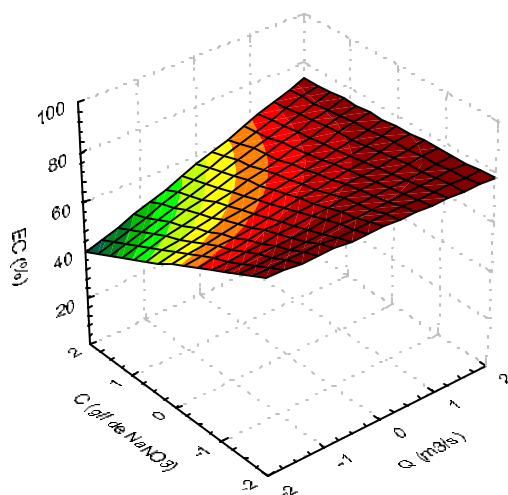
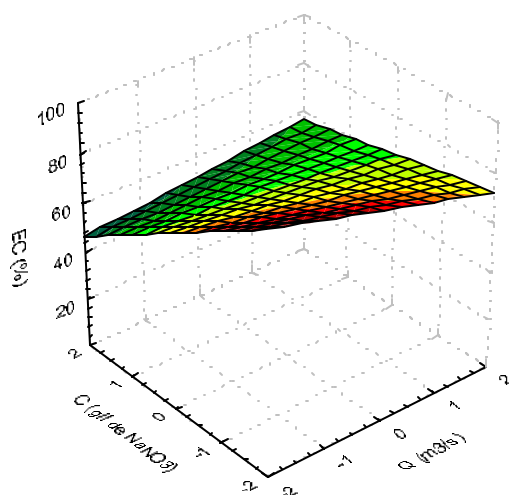
FIGURA 4.3.7 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PA RA CORRENTE (I =2)



❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a corrente ( $I$ ) e mantendo a  $C_{Pb}$  constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.8):

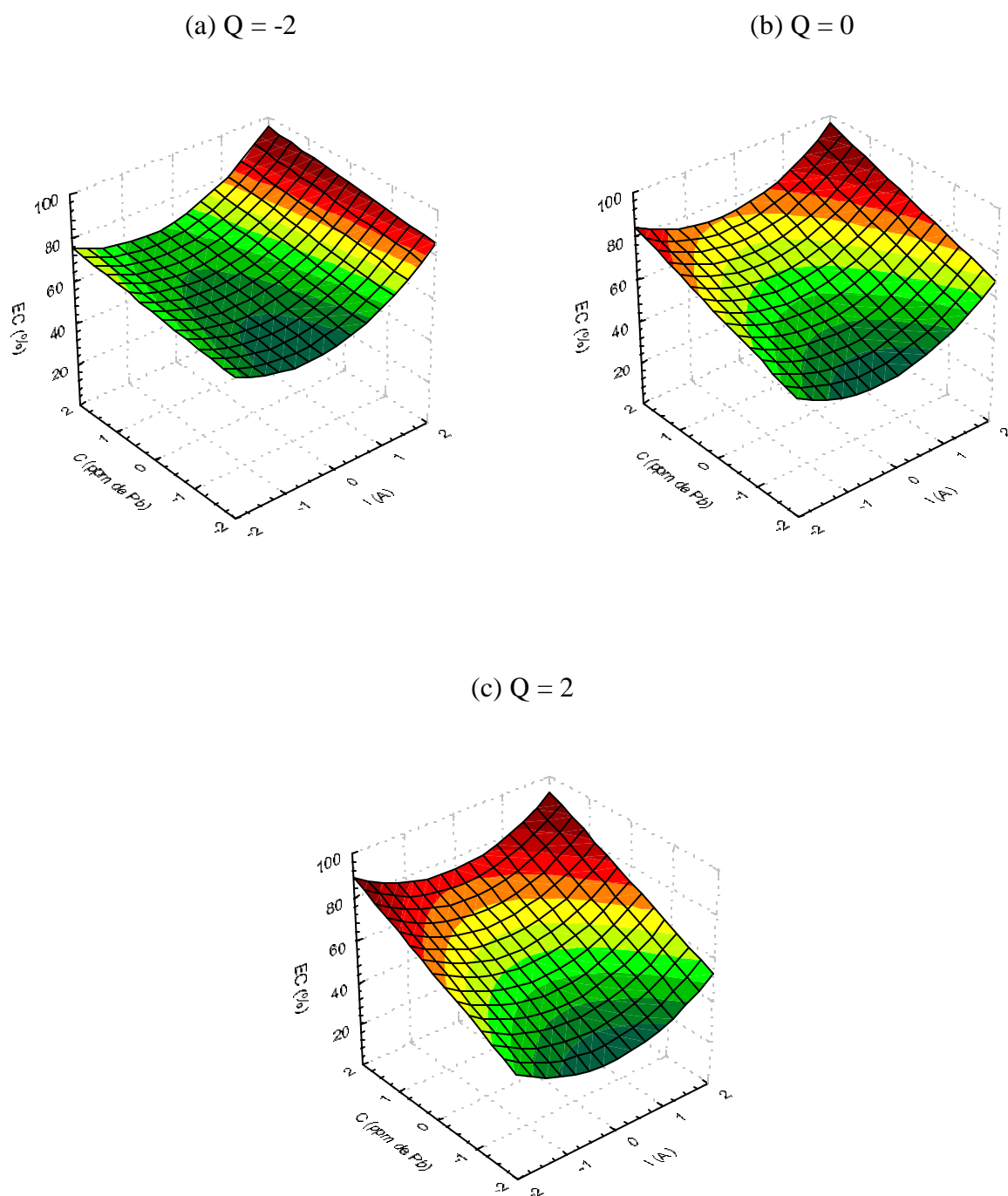
- Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor máximo (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores crescente com o aumento da corrente devido ao aumento da condutividade específica da solução. Nesta condição o sistema apresenta uma maior eficiência de corrente, quando a corrente assume o seu nível máximo (nível 2), devido ao favorecimento do transporte de cargas. Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor mínimo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta ligeiro aumento (20%) para corrente no seu nível superior (nível 2).
- Quando a vazão está no seu nível máximo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores 75% a 80% para todos os níveis assumidos pela corrente devido a maior renovação das espécies a serem depositadas. Quando a vazão está no seu nível mínimo (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores crescente à medida que aumenta a corrente e a  $C_{Na}$ , provavelmente, devido ao maior contato entre as partículas favorecendo a transferência de cargas e a baixa polarização.

A condição ótima é obtida para a condição de corrente máxima, aliada a menor vazão com a maior concentração de nitrato de sódio.

FIGURA 4.3.8 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PA RA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{pb}=2$ )(a)  $I = -2$ (b)  $I = 0$ (c)  $I = 2$ 

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e da corrente ( $I$ ), utilizando como parâmetro a vazão( $Q$ ) e mantendo a  $C_{Na}$  constante no valor máximo, nível -2 (Figura 4.3.9):
- Quando a  $C_{Pb}$  se encontra no seu nível máximo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores crescente à medida que se aumenta o nível da vazão. Este comportamento pode estar relacionado à maior renovação das espécies a serem depositadas. Por outro lado, quando a  $C_{Pb}$  se encontra no nível mínimo (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores decrescentes à medida que se aumenta a vazão. Este comportamento ocorre, provavelmente, devido ao aumento da taxa das reações paralelas.
  - Quando a corrente se encontra no seu nível máximo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores decrescente à medida que aumenta a vazão apresentando maior valor de eficiência de corrente quando a vazão se encontra no seu nível mínimo (nível -2). Este comportamento ocorre, provavelmente, porque nesta condição operacional todo o reator tem um melhor contato entre as partículas, facilitando a transferência de cargas. Quando a corrente é mínima (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos para os diversos níveis assumidos pela vazão.

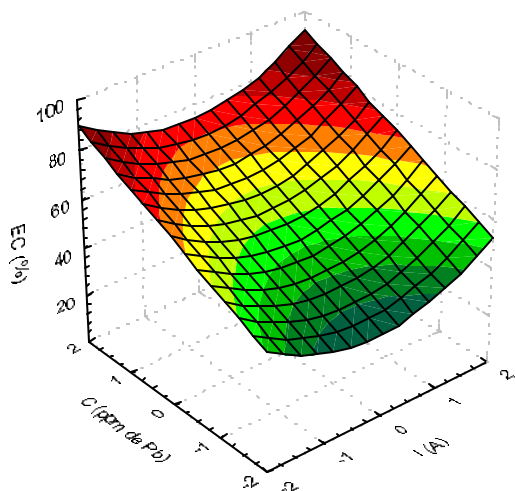
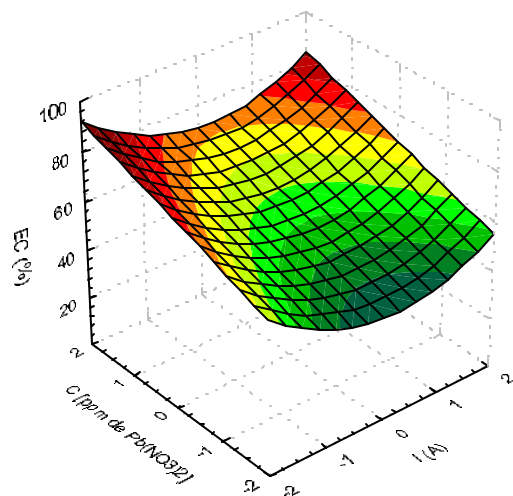
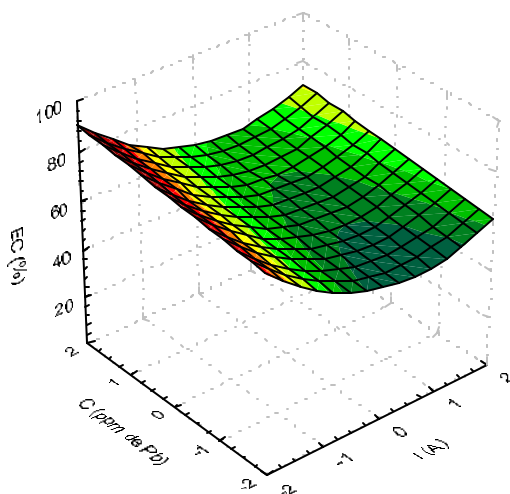
Em todos os casos, entretanto, a condição ótima sempre relaciona a maior corrente e a maior concentração de nitrato de chumbo.

FIGURA 4.3.9 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração de íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e corrente ( $I$ ) utilizando como parâmetro a concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e mantendo a vazão constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.10):
- Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível superior (nível 2) a eficiência de corrente apresenta valores independentes do assumido para a concentração do eletrólito suporte ( $C_{Na}$ ). Para uma mesma concentração de íon chumbo, não se observa grande variação na taxa de reação, (Figuras, 4.1.6 a 4.1.8). Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores crescentes à medida que diminui a  $C_{Na}$  (nível 2). Este comportamento pode estar relacionado à inibição da ocorrência de reações paralelas.
  - Quando a corrente está no seu nível superior (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos para todos os níveis assumidos pela  $C_{Na}$ , sendo a maior diferença entre eles de aproximadamente 15%. Quando a corrente está no seu nível inferior (-2), a eficiência de corrente apresenta valores crescentes à medida que diminui a  $C_{Na}$  (nível 2).

A condição ótima é obtida na situação de maior concentração de nitrato de sódio, quando a maior corrente está aliada a maior concentração de nitrato de chumbo.

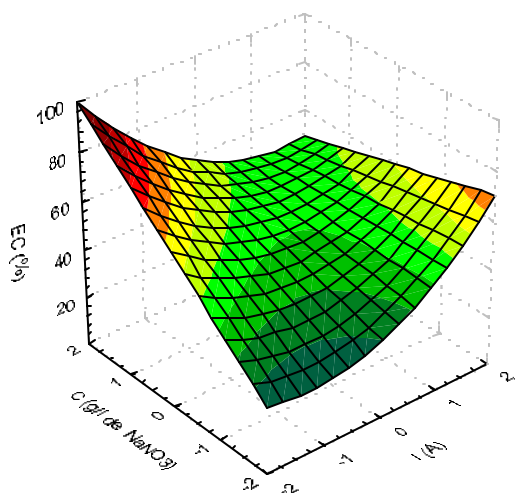
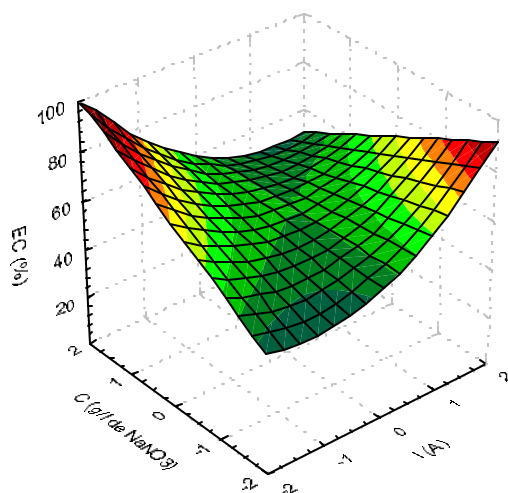
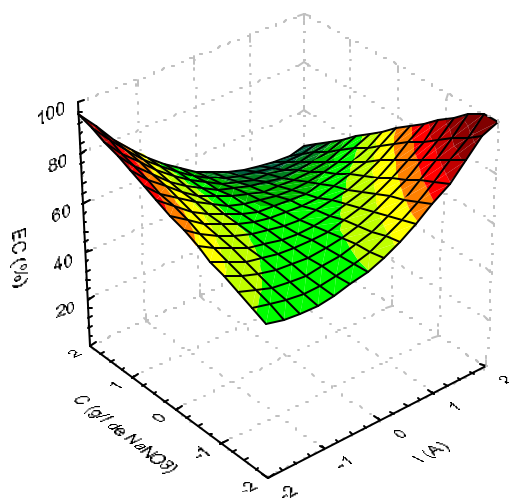


FIGURA 4.3.10 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA VAZÃO ( $Q = 2$ )(a)  $C_{Na} = -2$ (b)  $C_{Na} = 0$ (c)  $C_{Na} = 2$ 

❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e corrente ( $I$ ) utilizando como parâmetro a concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) conservando a vazão constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.11):

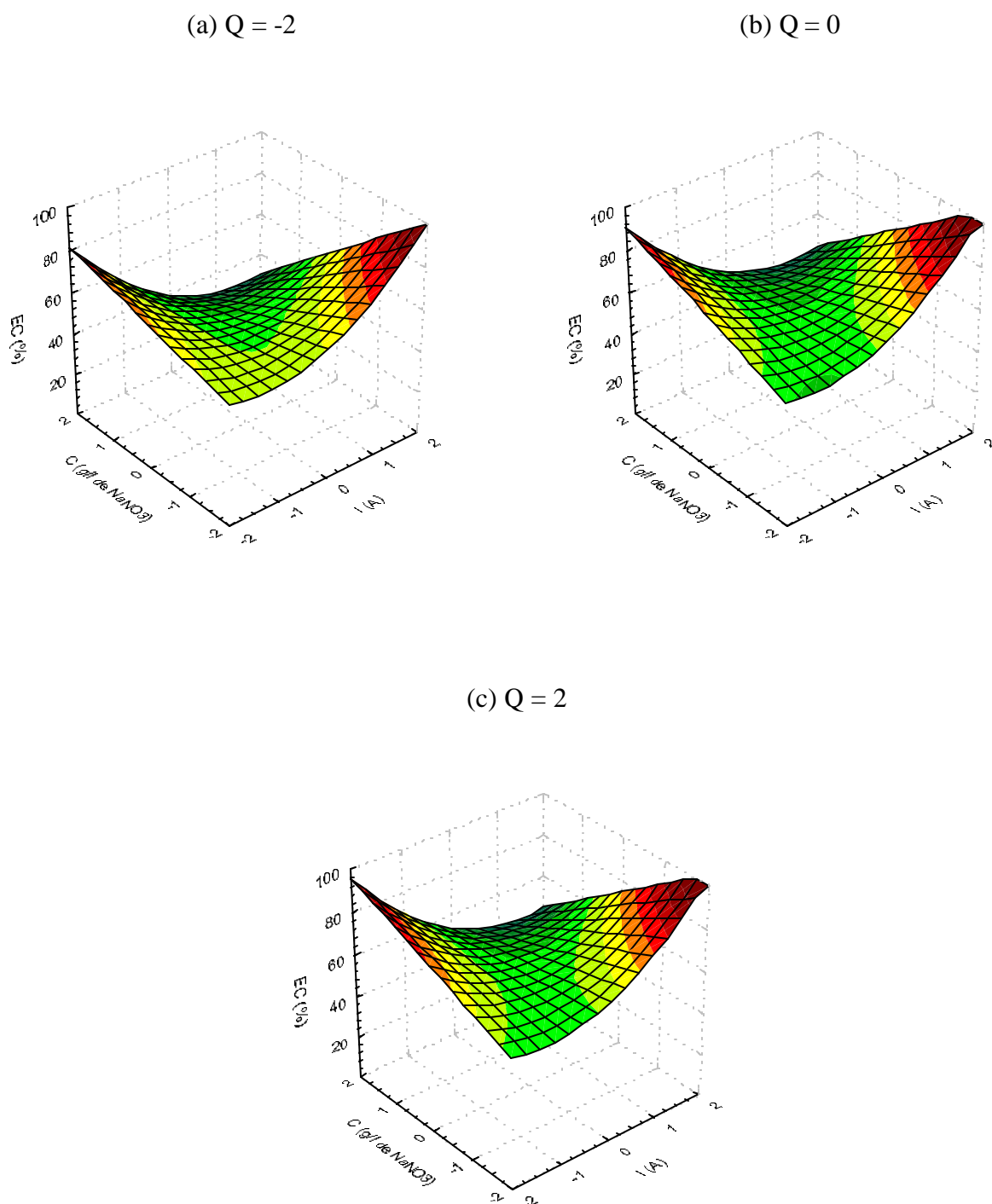
- Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor mínimo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos de 100% independentemente dos níveis assumido para a concentração do nitrato de chumbo não se observando variação significativa na taxa de reação, (Figuras, 4.1.6 a 4.1.8). Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor máximo (nível -2), a eficiência de corrente aumenta à medida que aumenta a  $C_{Pb}$ , provavelmente, pelo favorecimento do transporte de cargas.
- Quando a corrente está no seu nível superior (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores crescentes à medida que aumenta a  $C_{Pb}$ , sendo que a melhor eficiência é observada quando a  $C_{Pb}$  assume o seu maior nível (nível 2). Este comportamento pode estar relacionado à inibição de reações paralelas. Quando a corrente está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente também apresenta valores crescentes à medida que aumenta a  $C_{Pb}$ , devido, provavelmente, a uma maior renovação das espécies a serem depositadas.

A eficiência de corrente mostra-se independente da concentração do íon chumbo nas condições de menor corrente e menor concentração do eletrólito suporte. Porém, a eficiência mostra-se dependente da concentração do íon chumbo para maior corrente e maior concentração de eletrólito suporte.

FIGURA 4.3.11 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA VAZÃO ( $Q = 2$ )(a)  $C_{pb} = -2$ (b)  $C_{pb} = 0$ (c)  $C_{pb} = 2$ 

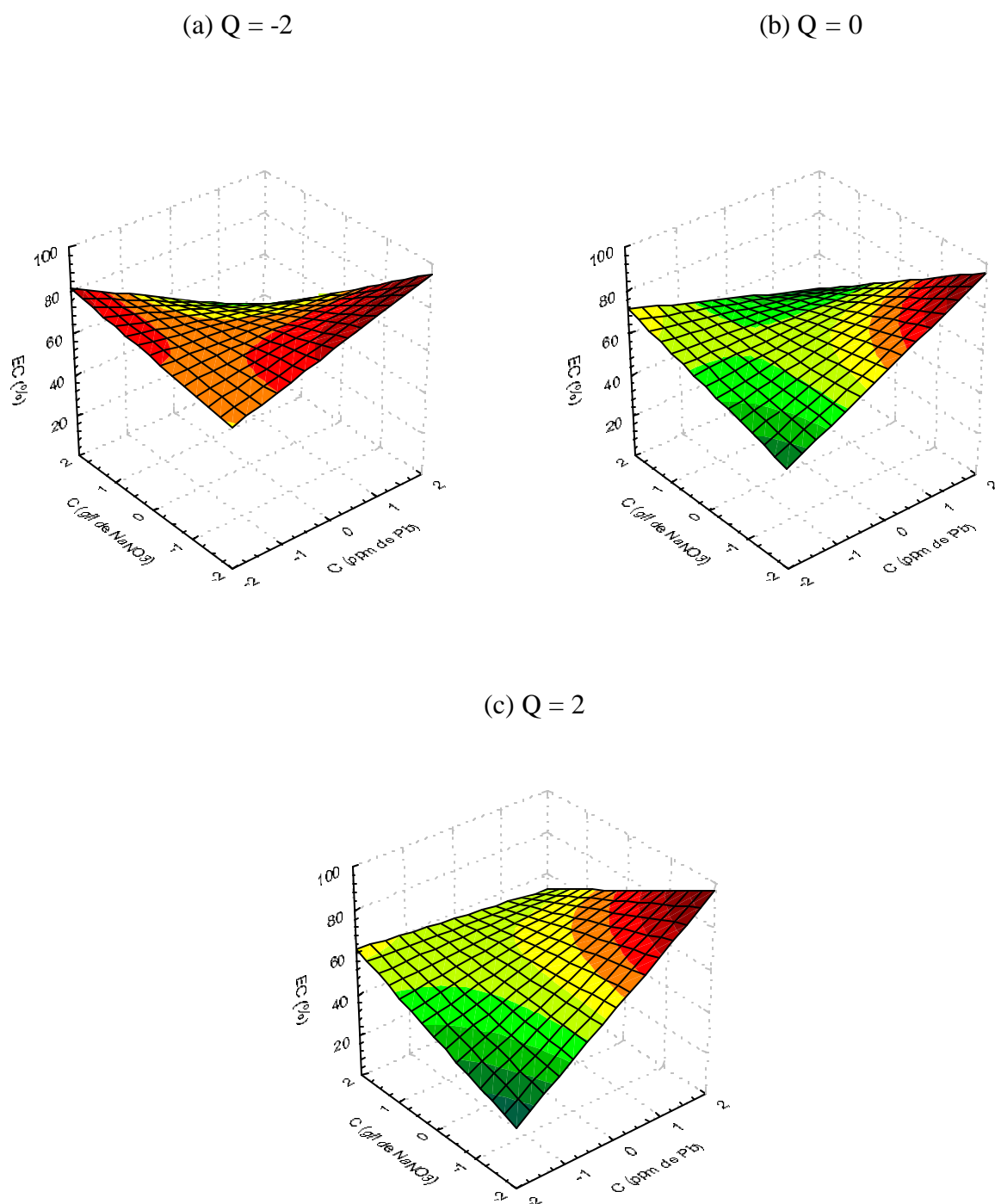
- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e corrente ( $I$ ) utilizando como parâmetro a vazão ( $Q$ ). Conservando a  $C_{Pb}$  constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.12):
- Quando a corrente está no seu nível superior (nível 2), a eficiência de corrente apresenta ótimos valores para todos os níveis assumidos pela vazão mostrando-se independente deste parâmetro. Quando a corrente está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores crescentes com o aumento da vazão sendo que o maior valor é observado quando a vazão assume o seu maior nível (nível 2) devido, provavelmente, a maior renovação das espécies a serem depositadas.
  - Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor mínimo (nível 2) a eficiência de corrente apresenta valores maiores que 75% chegando a valores próximos a 100% para vazão no seu valor máximo (nível 2). Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor máximo (nível -2), a eficiência de corrente também aumenta à medida que aumenta a vazão, provavelmente, devido ao aumento da condutividade específica da solução aliada à vazão máxima.

Em todos os casos, entretanto, a condição ótima é obtida quando a maior corrente está aliada a maior concentração de nitrato de sódio independente da vazão.

FIGURA 4.3.12 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{pb}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) utilizando como parâmetro a vazão ( $Q$ ) conservando a corrente constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.13):
- Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor mínimo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores decrescentes à medida que aumenta a vazão. Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor máximo (nível -2), a eficiência de corrente também apresenta valores decrescente à medida que aumenta a vazão.
  - Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível superior (nível 2), a eficiência de corrente apresenta ótimos valores para todos os níveis assumidos pela vazão. Mais uma vez devido, provavelmente, a maior renovação das espécies a serem depositadas. Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores crescentes com a diminuição da vazão, provavelmente, porque nestas condições há maior contato entre as partículas facilitando a transferência de cargas.

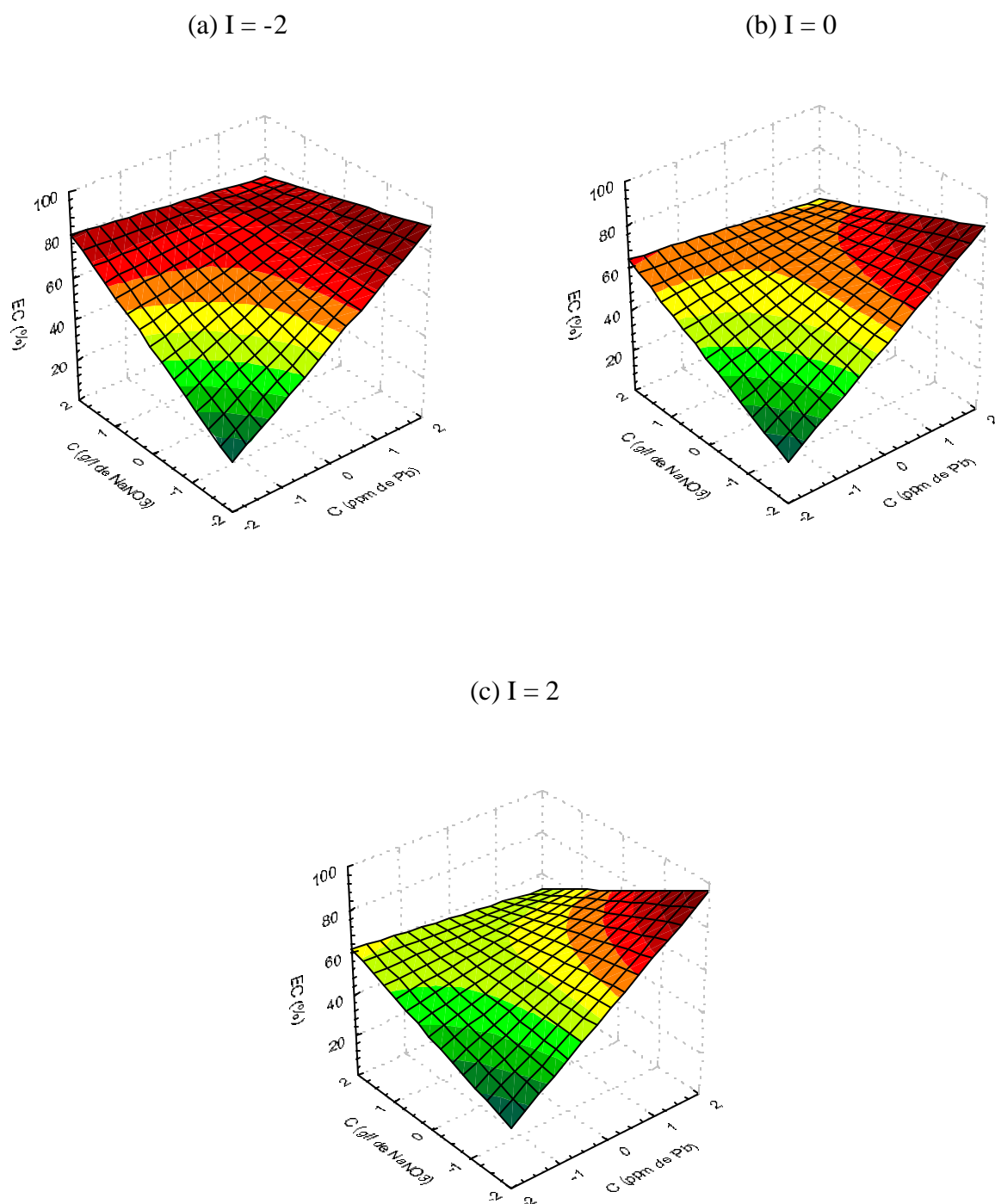
Em todos os casos, a condição ótima é obtida quando a maior concentração de nitrato de chumbo está aliada a maior concentração de nitrato de sódio independente da vazão.

FIGURA 4.3.13 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA CORRENTE ( $I = 2$ )

- ❖ Análise do comportamento das eficiências de corrente em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) utilizando como parâmetro a corrente ( $I$ ) conservando a vazão constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.3.14):
- Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor mínimo (nível 2), a eficiência de corrente apresenta valores decrescentes com o aumento da corrente, pois não há transportadores de carga (corrente) suficiente para serem transportados. Quando a  $C_{Na}$  está no seu valor máximo (nível -2), a eficiência de corrente apresenta valores próximos para os níveis de corrente mínima (nível -2) e intermediário (nível 0), porém, quando a corrente assume o seu valor máximo (nível 2), a eficiência de corrente tem um acréscimo de 40%.
  - Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível superior (nível 2), a eficiência de corrente apresenta ótimos valores para todos os níveis assumidos pela corrente sendo que o maior valor é observado quando a corrente assume o seu maior nível (nível 2), devido a inibição de reações paralelas. Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível inferior (nível -2), a eficiência de corrente também apresenta valores bem próximos para todos os níveis assumidos pela corrente.

A condição ótima é obtida quando a corrente assume o seu valor máximo, quando a maior concentração de nitrato de chumbo está aliada a maior concentração de nitrato de sódio.



FIGURA 4.3.14 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA VAZÃO ( $Q = 2$ )

## **4.4 CONSUMO ENERGÉTICO**

### **4.4.1 Resultados Obtidos**

Na Tabela 4.7 estão dispostos os valores para o consumo energético obtidos para as diversas corridas experimentais.

Do mesmo modo que o realizado para a eficiência de corrente, as cinco primeiras colunas fornecem as condições experimentais (na forma não codificada) e a última coluna o consumo energético por unidade de massa de Pb depositado ( $\text{kW.h.kg}^{-1}$ ).

TABELA 4.7 – RESULTADOS OBTIDOS PARA CONSUMO ENERGÉTICO

Corrida	Concentração de Pb (ppm)	Concentração de NaNO <sub>3</sub> (g/l)	Q (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /s)	I (A)	CE(kW.h.kg <sup>-1</sup> )
1	500	3,69	86,69	0,5	6.29
2	500	3,69	86,69	0,9	2.71
3	500	3,69	102,52	0,5	7.76
4	500	3,69	102,52	0,9	4.20
5	500	2,58	86,69	0,5	7.15
6	500	2,58	86,69	0,9	3.80
7	500	2,58	102,52	0,5	6.63
8	500	2,58	102,52	0,9	4.32
9	1400	3,69	86,69	0,5	5.70
10	1400	3,69	86,69	0,9	3.00
11	1400	3,69	102,52	0,5	5.03
12	1400	3,69	102,52	0,9	4.37
13	1400	2,58	86,69	0,5	7.31
14	1400	2,58	86,69	0,9	6.80
15	1400	2,58	102,52	0,5	5.84
16	1400	2,58	102,52	0,9	5.61
17	50	3,14	94,61	0,7	7.70
18	1850	3,14	94,61	0,7	5.80
19	950	4,25	94,61	0,7	4.68
20	950	2,03	94,61	0,7	6.11
21	950	3,14	78,83	0,7	4.53
22	950	3,14	110,39	0,7	5.36
23	950	3,14	94,61	0,2	6.70
24	950	3,14	94,61	1,0	3.80
25	950	3,14	94,61	0,7	5.31
26	950	3,14	94,61	0,7	5.20
27	950	3,14	94,61	0,7	5.27
28	950	3,14	94,61	0,7	5.21
29	950	3,14	94,61	0,7	5.22
30	950	3,14	94,61	0,7	5.24
31	950	3,14	94,61	0,7	5.24
32	950	3,14	94,61	0,7	5.33
33	950	3,14	94,61	0,7	5.34
34	950	3,14	94,61	0,7	5.29
35	950	3,14	94,61	0,7	5.31
36	950	3,14	94,61	0,7	5.35

#### 4.4.1.1 Ajuste da equação para o consumo energético

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes para a equação de segunda ordem do tipo:

$$CE = \beta_0 + \beta_1 C_{Pb} + \beta_2 C_{Na} + \beta_3 Q + \beta_4 I + \beta_{11} C_{Pb}^2 + \beta_{22} C_{Na}^2 + \beta_{33} Q^2 + \beta_{44} I^2 + \beta_{12} C_{Pb} C_{Na} + \beta_{13} C_{Pb} Q + \beta_{14} C_{Pb} I + \beta_{23} C_{Na} Q + \beta_{24} C_{Na} I + \beta_{34} QI \quad (20)$$

Os coeficientes obtidos ( $\beta$ ), bem como os respectivos erros-padrões, testes t de Student, e níveis de significância encontram-se na Tabela 4.8.

Pode-se observar que os coeficientes  $\beta_1$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_{22}$ ,  $\beta_{33}$  e  $\beta_{44}$  apresentam níveis de significância maiores que 5% e podem ser retirados da equação.

TABELA 4.8 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (20)

Coeficiente	Valor Estimado	Desvio padrão	t de Student	Nível de Significância
$\beta_0$	5,27	0,11	46,65	0
$\beta_1$	-0,12	0,08	-1,56	0,133
$\beta_2$	0,47	0,08	5,87	0
$\beta_3$	0,11	0,08	1,39	0,180
$\beta_4$	-0,95	0,08	-11,83	0
$\beta_{11}$	0,34	0,07	4,89	0
$\beta_{22}$	0	0,07	0	0,998
$\beta_{33}$	-0,11	0,07	-1,62	0,120
$\beta_{44}$	-0,04	0,07	-0,52	0,608
$\beta_{12}$	0,41	0,10	4,16	0
$\beta_{13}$	-0,31	0,10	-3,14	0,005
$\beta_{14}$	0,54	0,10	5,55	0
$\beta_{23}$	-0,39	0,10	-4,03	0
$\beta_{24}$	0,26	0,10	2,62	0,016
$\beta_{34}$	0,21	0,10	2,16	0,008

Assim, a equação a ser ajustada apresenta a seguinte forma:

$$CE = \beta_0 + \beta_2 C_{Na} + \beta_4 I + \beta_{11} C_{Pb}^2 + \beta_{12} C_{Pb} C_{Na} + \beta_{13} C_{Pb} Q + \beta_{14} C_{Pb} I + \beta_{23} C_{Na} Q + \beta_{24} C_{Na} I + \beta_{34} QI \quad (21)$$

Os coeficientes ajustados para essa nova equação encontram-se na Tabela 4.9 seguidos pelos respectivos erros - padrões, testes t de Student e níveis de significância.

TABELA 4.9 – COEFICIENTES ESTIMADOS PARA A EQUAÇÃO (21)

Coeficiente	Valor Estimado	Desvio padrão	t de Student	Nível de Significância
$\beta_0$	5,18	0,08	62,09	0
$\beta_2$	0,47	0,08	5,63	0
$\beta_4$	-0,95	0,08	-11,34	0
$\beta_{11}$	0,34	0,07	4,69	0
$\beta_{12}$	0,41	0,10	3,99	0
$\beta_{13}$	-0,31	0,10	-3,01	0,006
$\beta_{14}$	0,54	0,10	5,32	0
$\beta_{23}$	-0,39	0,10	-3,87	0
$\beta_{24}$	0,26	0,10	2,51	0,019
$\beta_{34}$	0,21	0,10	2,07	0,049

Observa-se, agora que todos os coeficientes apresentam níveis de significância inferior a 5% e devem ser mantidos no ajuste. Assim, a equação empírica que relaciona o consumo energético às variáveis estudadas apresenta a seguinte forma:

$$CE = 5,18 + 0,47C_{Na} - 0,95I + 0,34C_{Pb}^2 + 0,41C_{Pb}C_{Na} - 0,31C_{Pb}Q + 0,54C_{Pb}I - 0,39C_{Na}Q + 0,26C_{Na}I + 0,21QI \quad (22)$$

A Tabela 4.10 traz o quadro de análise de variância para o ajuste da equação (22), juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) e os valores calculados ( $F_c$ ) e tabelado ( $F_t$ ) da distribuição F – nível de significância de 0,1% do modelo.

TABELA 4.10 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO (22)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	43,59	9	4,84	28,47
Resíduo	4,34	26	0,17	
TOTAL	47,93	35	-	

$$R^2 = 0,9095 \quad F_t = 4,64$$

FIGURA 4.4.1 VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO (22)

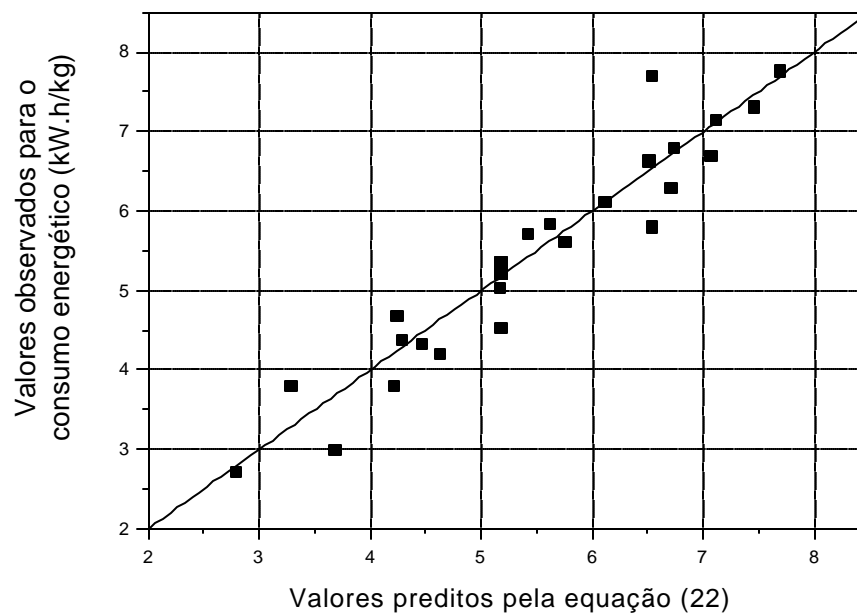
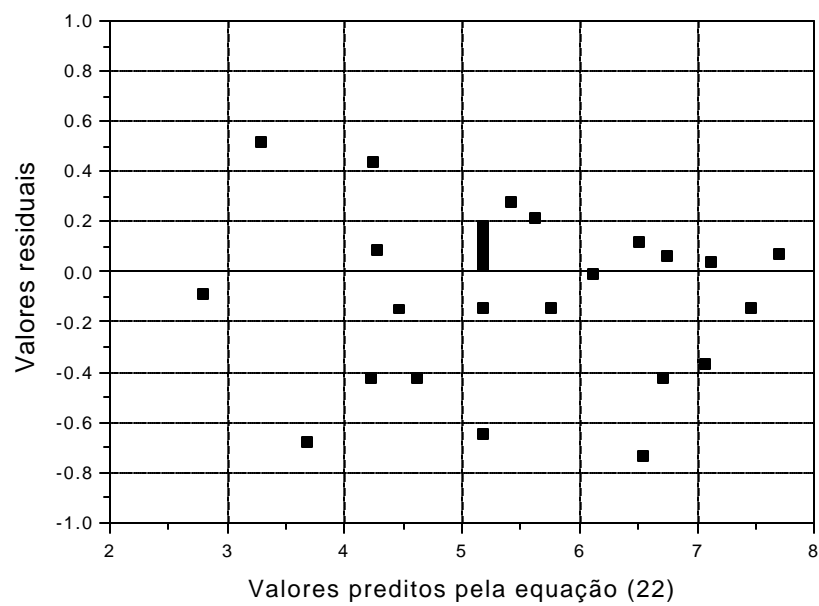


FIGURA 4.4.2 DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO (22)



#### 4.4.2 Análise do Consumo Energético

Na correlação obtida para o consumo energético (equação 22) o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância do ajuste de 99,9%, apresentado na Tabela 4.10.

O coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ), obtido foi de 0,9095, o que implica em boa qualidade do ajuste dos pontos experimentais. A Figura 4.4.1 permite a verificação dessa qualidade pela comparação entre valores reais e preditos pela equação (22).

A distribuição dos resíduos, mostrada na Figura 4.4.2, confirma a validade do ajuste, uma vez que os resíduos se encontram distribuídos aleatoriamente em torno do eixo zero.

Através da equação obtida verifica-se que todas as variáveis têm influência enquanto, em termos quadráticos, apenas a concentração de nitrato de chumbo ( $C_{Pb}$ ) se mostrou influente.

Pode-se observar na equação (22) que não é possível analisar a influência direta das variáveis no consumo energético, uma vez que alguns dos termos desta equação estão inter-relacionados. A concentração de nitrato de sódio encontra-se sob a influência da corrente, da vazão e da concentração de íons chumbo. Já esta última encontra-se sob a influência da vazão e da corrente. Há também uma dependência dos parâmetros vazão e corrente. Na equação (22), a concentração do íon chumbo aparece em um termo quadrático.

Em função dessas interações, só foi possível avaliar diretamente a influência da corrente e da concentração do eletrólito suporte sobre o consumo energético.

#### 4.4.3 Análise das Superfícies de Resposta

Não havendo a possibilidade de se proceder uma avaliação diretamente pela equação obtida da influência das variáveis estudadas, torna-se de grande utilidade a

visualização dessas influências por meio das superfícies de resposta. Essas superfícies de resposta podem ser obtidas para o consumo energético por meio da equação (22).

Novamente, diante da impossibilidade de se utilizar mais do que duas variáveis para se traçar as superfícies, fez-se necessário a utilização de um critério adequado para a sua obtenção.

Desta forma, utilizou-se a mesma metodologia empregada no caso do estudo do comportamento da eficiência de corrente.

- Escolha de duas variáveis dentre as quatro estudadas;
- Manutenção de uma terceira variável constante em seu nível mais alto (valor 2 em termos das variáveis codificadas) e traço de três superfícies diferentes em que a quarta variável assume valores constantes respectivamente de  $-2$ ,  $0$  e  $2$  (codificados), ou seja, seus valores inferior, intermediário e superior;
- E, em seguida, mais três superfícies de respostas diferentes são traçadas sendo que a quarta variável é mantida constante em seu valor superior (2) e a terceira variável assume valores de  $-2$ ,  $0$  e  $2$ .

Esse procedimento foi adotado para todas as combinações de duas variáveis possíveis nesse caso.

As equações relativas a cada superfície podem ser encontradas no Apêndice III.

As diversas superfícies obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.4.3 a 4.4.14.

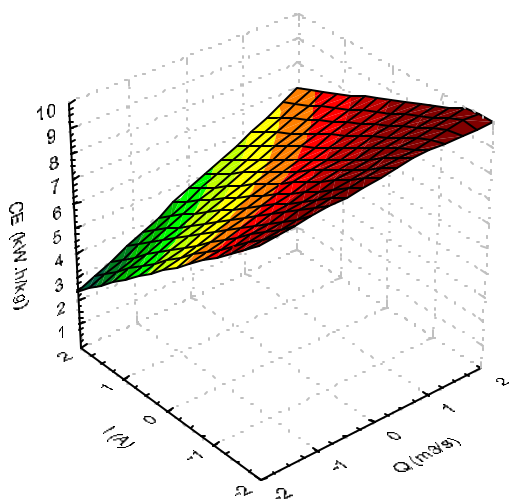
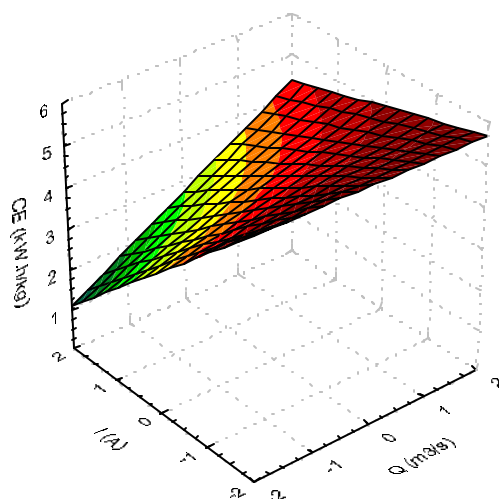
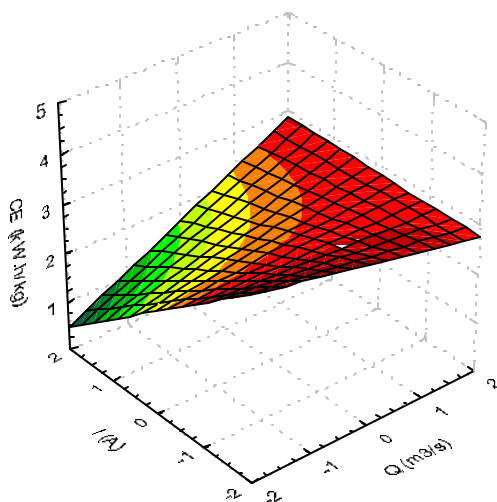


- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da corrente (I) e da vazão (Q), utilizando como parâmetro a concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e mantendo a  $C_{Na}$  constante no valor máximo, nível -2 (Figura 4.4.3).

Com relação a corrente, o consumo energético diminui à medida que aumenta a concentração do íon chumbo. Este comportamento ocorre porque com o aumento da taxa de reação e da eficiência de corrente há um menor consumo energético. Observa-se que para os valores mais baixos da concentração do íon chumbo, quando a corrente se encontra no seu nível máximo (nível 2), o consumo energético apresenta menor valor comparado com o obtido para uma corrente no seu nível mínimo (nível -2).

Quando a vazão está no seu nível superior (nível 2), o consumo energético apresenta valores constantes em função da variação da corrente. Quando a vazão está no seu menor nível (nível -2), o consumo energético diminui com o aumento da corrente.

A condição ótima é obtida, portanto, para a maior concentração de nitrato de chumbo, quando a menor vazão está aliada a maior corrente.

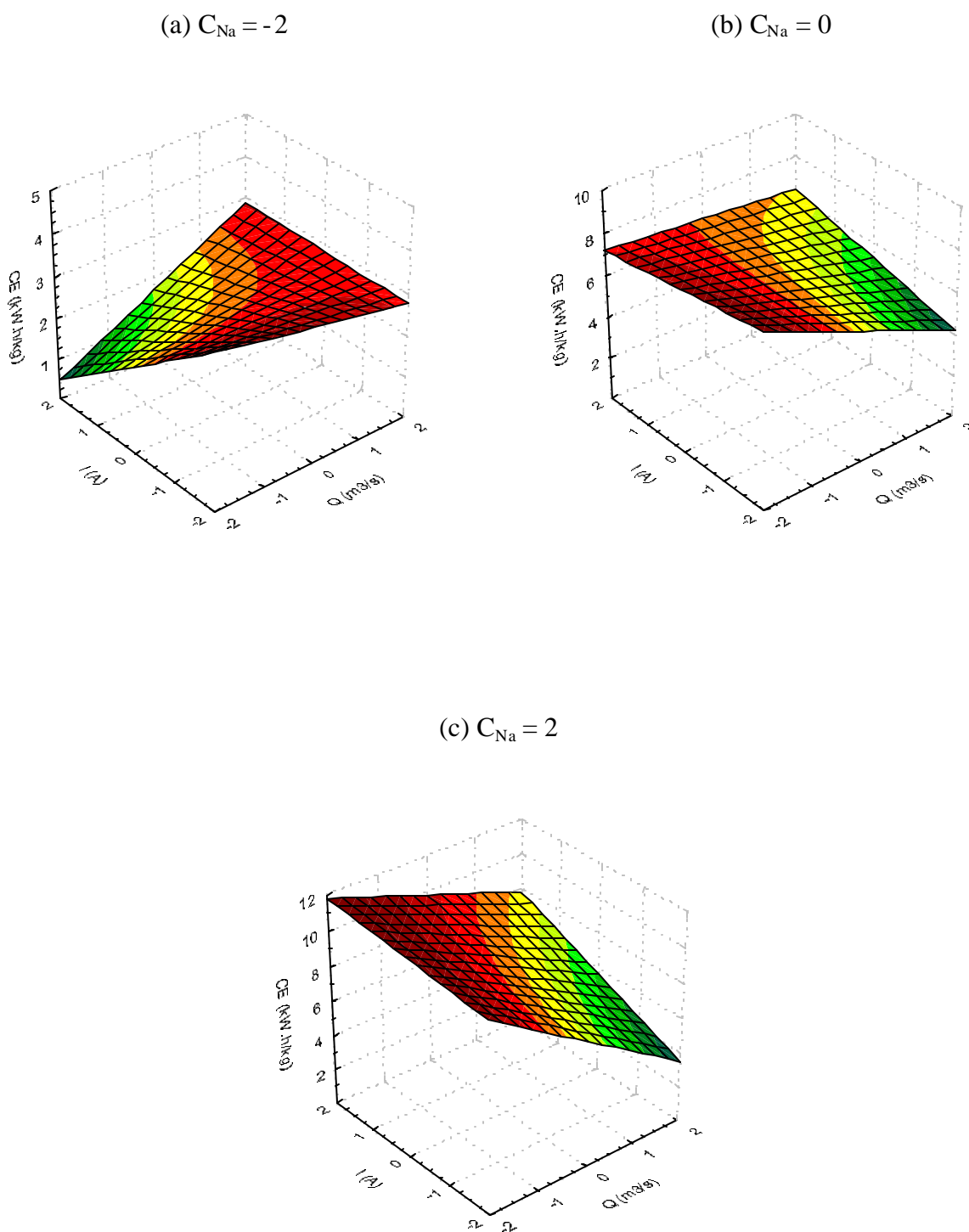
FIGURA 4.4.3 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na}=-2$ )(a)  $C_{Pb} = -2$ (b)  $C_{Pb} = 0$ (c)  $C_{Pb} = 2$ 

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da corrente ( $I$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e mantendo a  $G_{pb}$  constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.4).

Com relação a corrente, o menor valor do consumo energético é obtido quando a concentração do eletrólito suporte é maior (nível -2). Este comportamento é observado, provavelmente, porque o aumento da quantidade de eletrólitos suportes ( $C_{Na}$ ) na solução favorece o aumento da condutividade da mesma e, portanto, tem-se uma diminuição da energia necessária ao sistema para que ocorra a reação de redução dos íons chumbo.

Tanto para vazões mínimas (nível -2) como para vazões máximas (nível 2), o menor consumo energético também é apresentado quando a concentração do eletrólito suporte assume o seu maior valor (nível -2).

A condição ótima é obtida quando a concentração de nitrato de sódio assume o seu valor máximo (nível -2) com uma vazão mínima aliada a uma maior corrente.

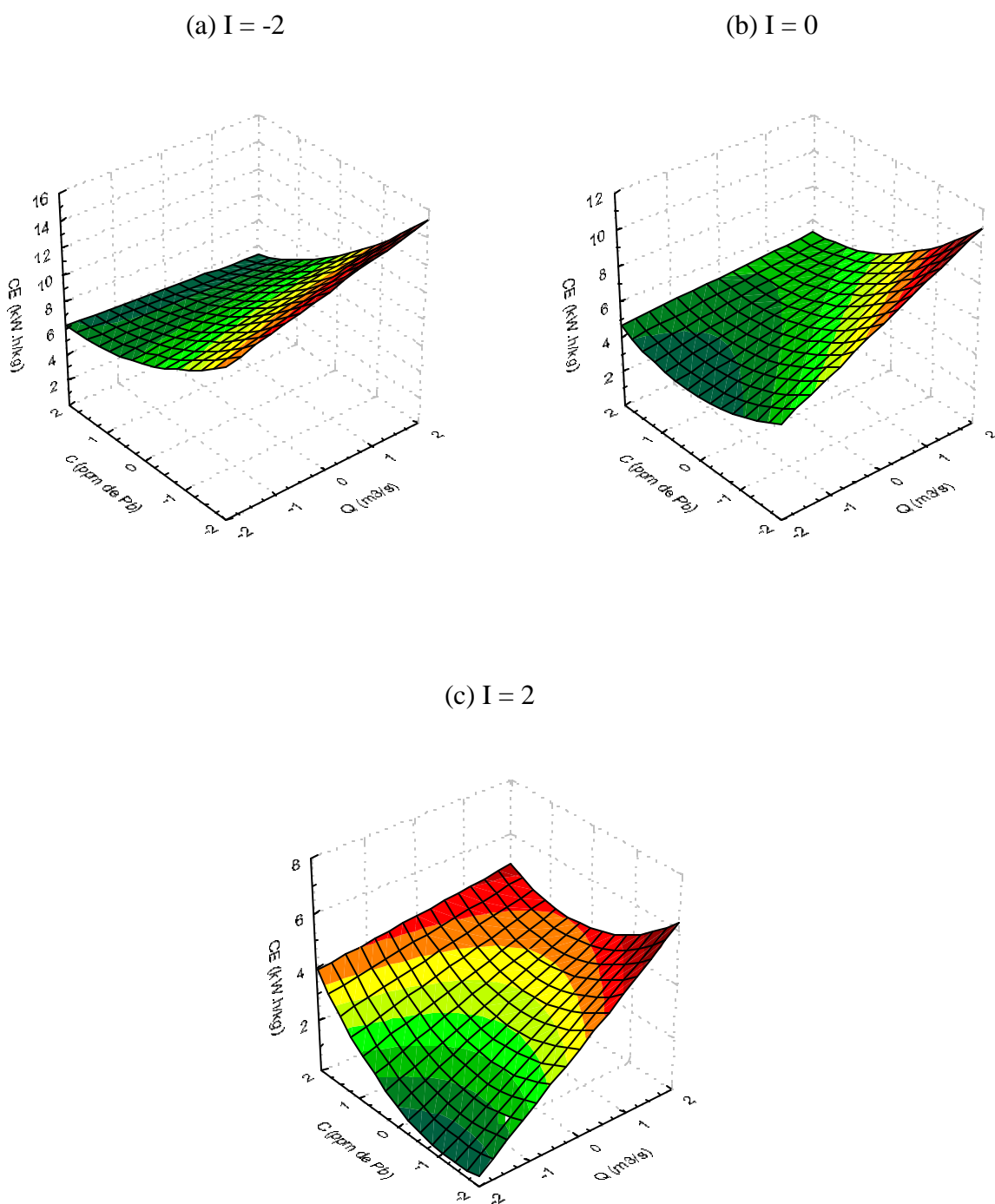
FIGURA 4.4.4 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{pb}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a corrente ( $I$ ) com a  $C_{Na}$  mantida no seu valor máximo, nível -2 (Figura 4.4.5).

Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível máximo (nível 2), à medida que a corrente aumenta o consumo energético diminui. Analisando esta curva observa-se que o consumo energético se mantém praticamente constante com a variação da vazão. Quando a concentração do íon chumbo está no seu nível mínimo, o consumo energético diminui com a diminuição da vazão, independentemente da corrente. A variação da concentração do íon chumbo apresenta uma forma quadrática, como observada na equação (22), ajustada a partir dos dados experimentais.

Com relação à vazão, o consumo energético é crescente à medida que a vazão aumenta independentemente do valor assumido para a corrente. Nesta condição, o consumo energético atinge o menor valor quando a corrente assume o seu nível máximo (nível 2), para a condição de menor vazão aliada a menor  $C_{Pb}$ .

Em todos os casos, a condição ótima está relacionada a maior corrente [Figura 4.4.5 (c)].

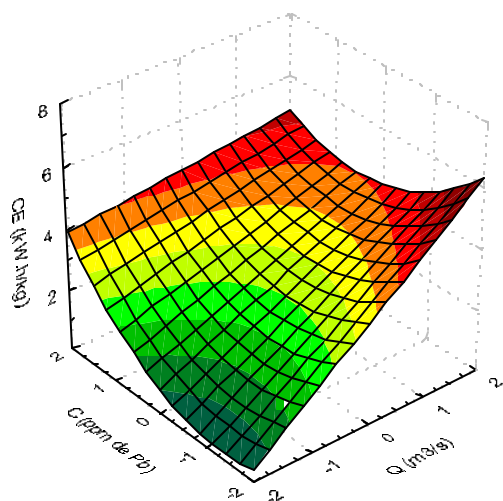
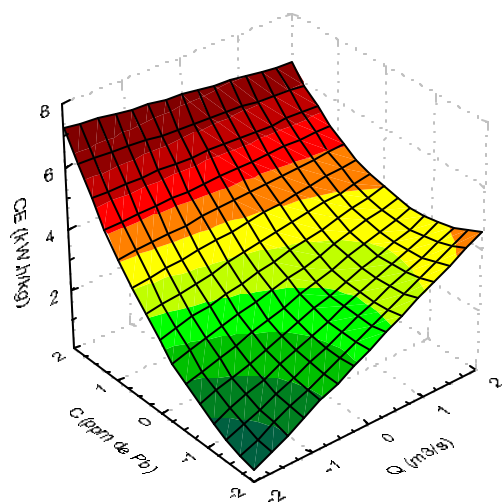
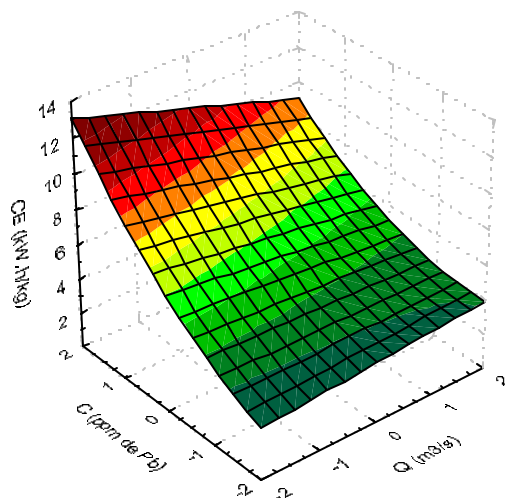
FIGURA 4.4.5 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e mantendo a corrente constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.6).

Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível máximo (nível 2), à medida que aumenta a  $C_{Na}$  (nível -2) o consumo energético diminui. Este comportamento é esperado pois com o aumento do eletrólito suporte, aumenta a condutividade específica resultando assim numa menor polarização do sistema e, conseqüentemente, um menor consumo energético. Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível mínimo (nível -2), o consumo energético varia linearmente com o aumento da vazão.

Quando a vazão está no seu nível mínimo (nível -2), o consumo energético varia linearmente com a diminuição do eletrólito suporte. Quando a vazão está no seu nível máximo (nível 2), o consumo energético assume a forma quadrática, sendo que a inclinação da curva se torna mais intensa com o aumento da concentração do eletrólito suporte.

Em todos os casos, a condição de menor consumo energético está relacionada a uma maior concentração do eletrólito suporte.

FIGURA 4.4.6 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CORRENTE ( $I = 2$ )(a)  $C_{Na} = -2$ (b)  $C_{Na} = 0$ (c)  $C_{Na} = 2$ 

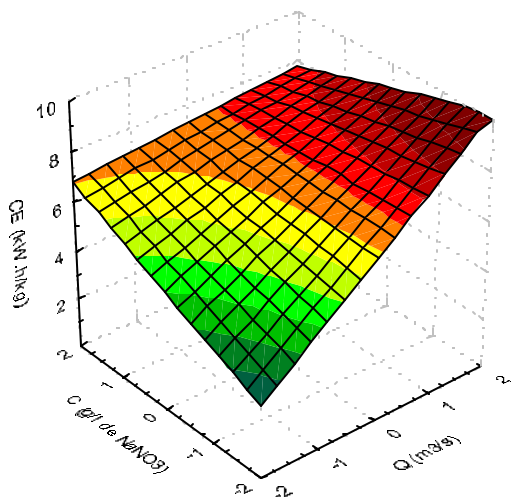
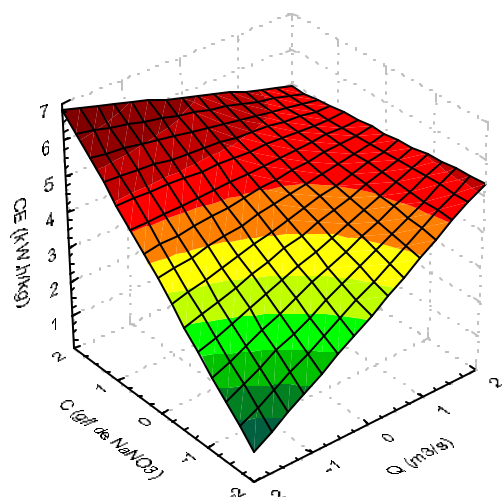
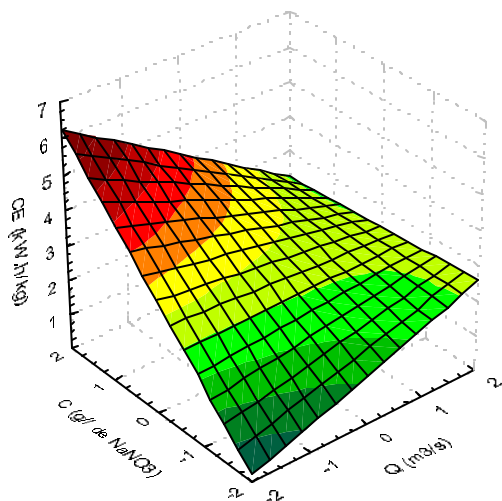


- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e conservando a corrente ( $I$ ) constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.7).

De uma maneira geral o consumo energético diminui com o aumento da  $C_{Na}$  independentemente dos níveis assumidos pela  $C_{Pb}$ . Este comportamento ocorre, provavelmente, devido à diminuição da resistividade do meio.

Quando a  $C_{Na}$  assume seu valor mínimo (nível 2), o consumo energético diminui com a redução da vazão na condição de  $C_{Pb}$  mínima [Figura 4.4.7(a)] ocorrendo o contrário nas outras duas situações. Entretanto, quando a  $C_{Na}$  assume o seu valor máximo (nível -2), o consumo energético aumenta com o aumento da vazão em todos os três casos sendo que o menor valor do consumo energético foi obtido quando se trabalhou com a menor vazão.

A condição ótima é obtida quando a concentração de nitrato de chumbo assume o seu valor máximo com a vazão mínima aliada a maior concentração de nitrato de sódio.

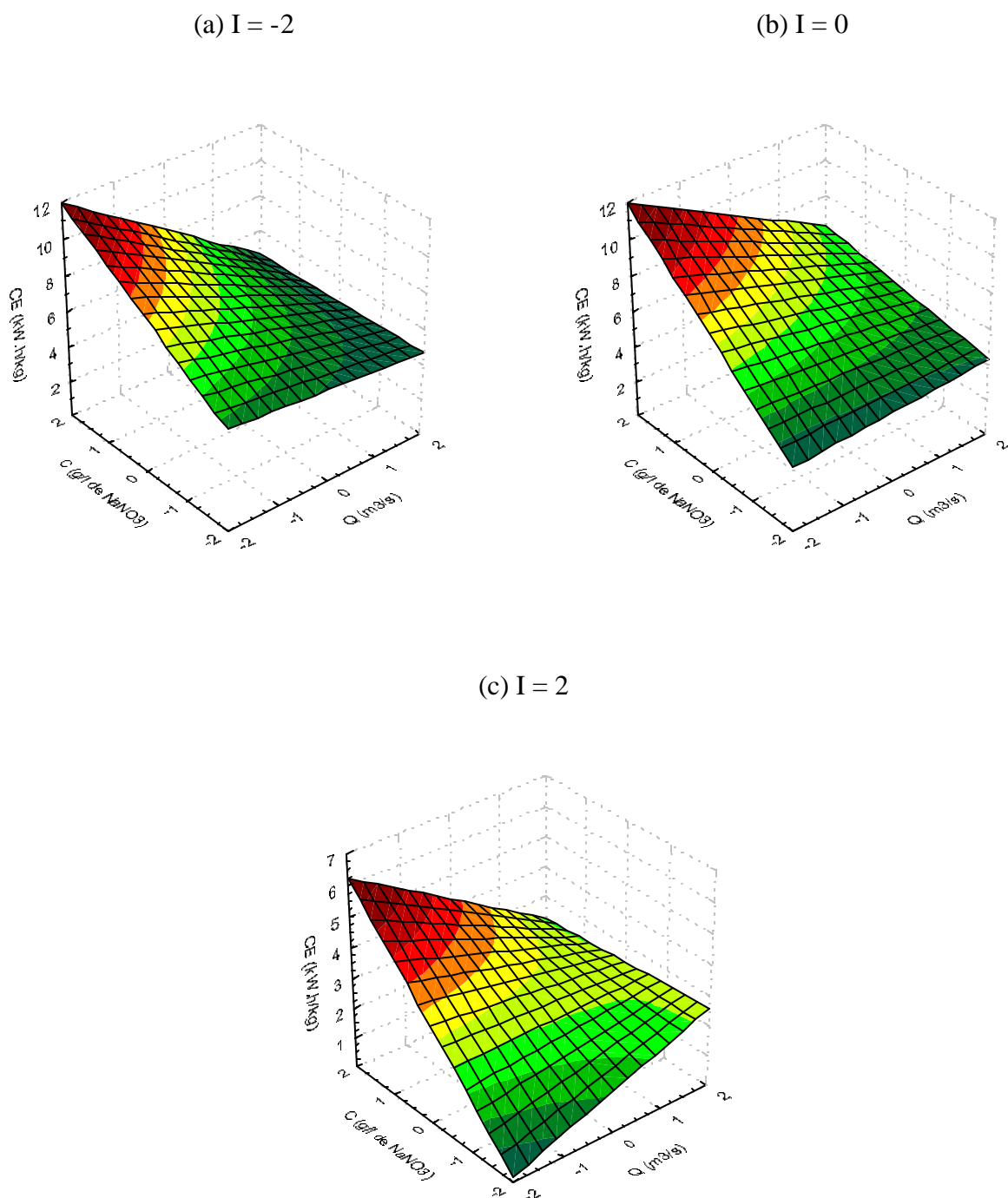
FIGURA 4.4.7 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CORRENTE ( $I = 2$ )(a)  $C_{pb} = -2$ (b)  $C_{pb} = 0$ (c)  $C_{pb} = 2$ 

- ❖ Análise do consumo energético em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da vazão ( $Q$ ), utilizando como parâmetro a corrente ( $I$ ) e mantendo a  $C_{Pb}$  constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.8).

O consumo energético diminui com o aumento da  $C_{Na}$  (nível -2), independentemente dos valores assumidos pela corrente, sendo que o menor consumo energético é observado quando a corrente assume o seu nível máximo (nível 2) devido ao aumento dos transportadores de carga, ocorrendo uma redução no consumo de energia.

Com relação à vazão, quando a  $C_{Na}$  assume seu valor mínimo, o consumo energético diminui com o aumento desta variável. Porém, quando a  $C_{Na}$  assume o seu valor máximo, o consumo energético é praticamente constante com o aumento da vazão para os menores valores assumidos para a corrente.

A condição ótima é obtida quando a corrente assume o seu valor máximo, com a vazão mínima aliada a maior concentração de nitrato de sódio.

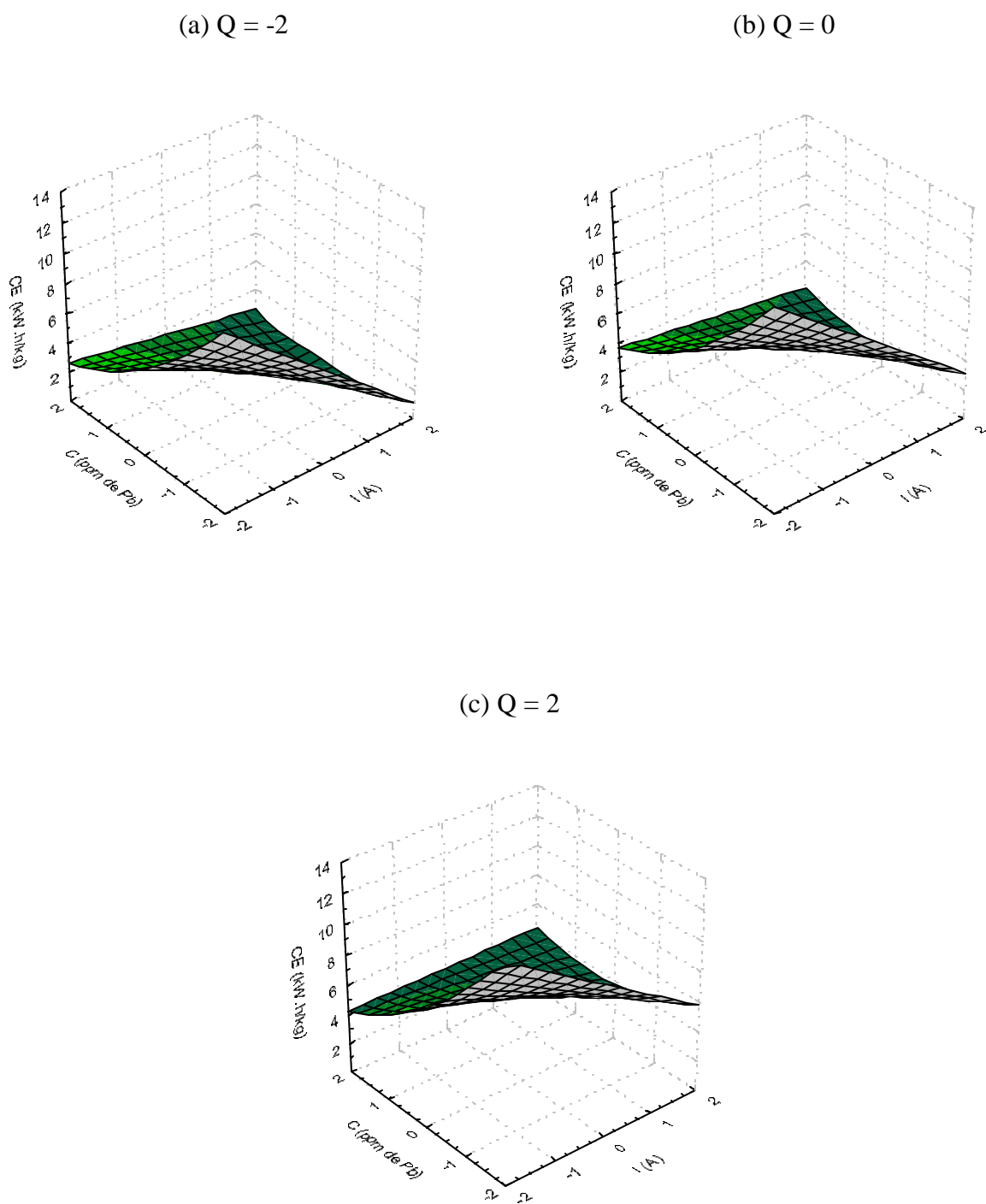
FIGURA 4.4.8 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{pb}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e da corrente ( $I$ ), utilizando como parâmetro a vazão( $Q$ ) e mantendo a  $C_{Na}$  constante no seu valor máximo, nível -2 (Figura 4.4.9).

Com relação a  $C_{Pb}$ , o consumo energético aumenta à medida que diminui a  $C_{Pb}$ , independentemente dos níveis assumidos pela vazão. Neste caso, o menor valor do consumo energético é observado quando a vazão é mínima (nível -2) devido a um favorecimento à transferência de cargas pelo melhor contato entre as partículas.

Com relação à corrente, quando a  $C_{Pb}$  está no nível máximo (nível 2), a curva do consumo energético se apresenta praticamente constante. Quando a  $C_{Pb}$  está no nível mínimo (nível -2), o consumo energético apresenta valores menores à medida que a corrente aumenta.

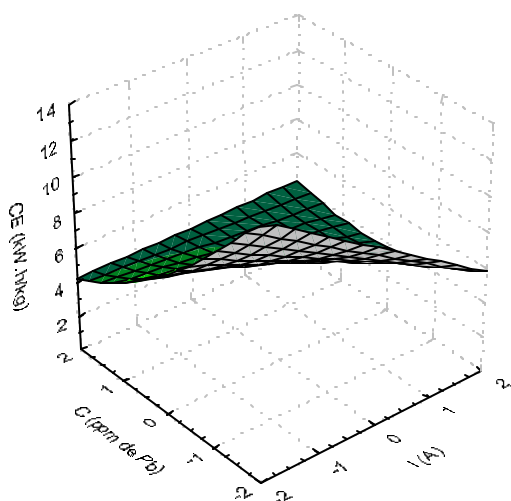
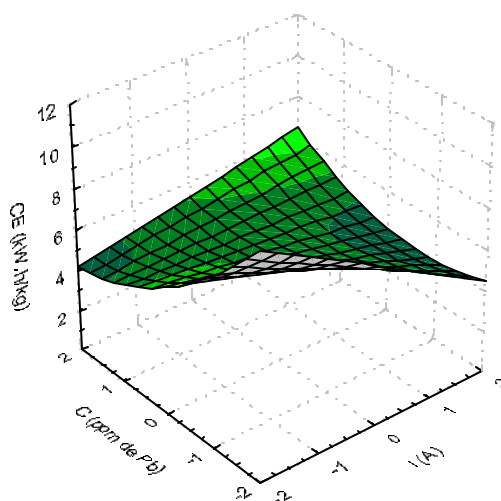
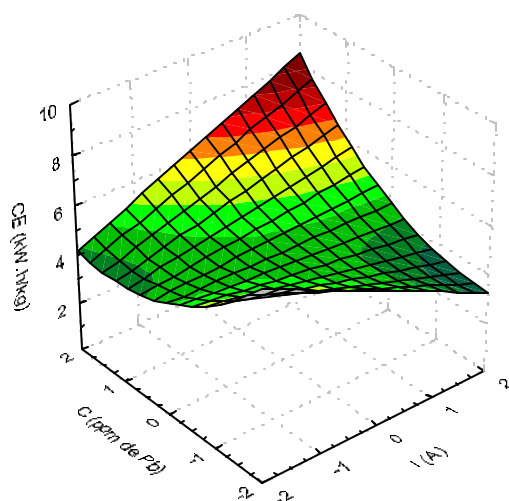
A condição ótima é obtida quando se opera na condição de vazão mínima, com a maior corrente aliada a maior concentração de chumbo.

FIGURA 4.4.9 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE SÓDIO ( $C_{Na}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) e corrente (I) utilizando como parâmetro a concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e mantendo a vazão constante no seu nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.10)

O consumo energético para a  $C_{Pb}$  máxima (nível 2), no caso da Figura 4.4.10 (a), apresenta-se praticamente constante com relação à variação da corrente  $i$ . À medida que se diminui a concentração do eletrólito suporte ( $C_{Na}$ ), o consumo energético aumenta com o aumento da corrente de maneira significativa. Quando a  $C_{Pb}$  está no seu nível mínimo (nível -2), o consumo energético diminui com o aumento da corrente, em todos os níveis assumidos pela  $C_{Na}$ . Quando a corrente assume o seu nível mínimo (nível -2), o consumo energético diminui com o aumento da  $C_{Pb}$ . Quando a corrente assume o seu nível máximo (nível 2), o consumo energético tende a diminuir gradativamente com o aumento da  $C_{Pb}$ , à medida que aumenta a concentração do eletrólito suporte.

De um modo geral, o menor consumo energético é observado quando se trabalha com maior  $C_{Na}$  [Figura 4.4.10 (a)].

FIGURA 4.4.10 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA VAZÃO ( $Q = 2$ )(a)  $C_{Na} = -2$ (b)  $C_{Na} = 0$ (c)  $C_{Na} = 2$ 

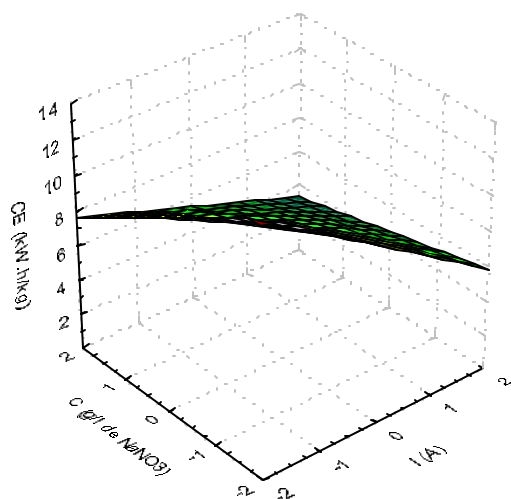
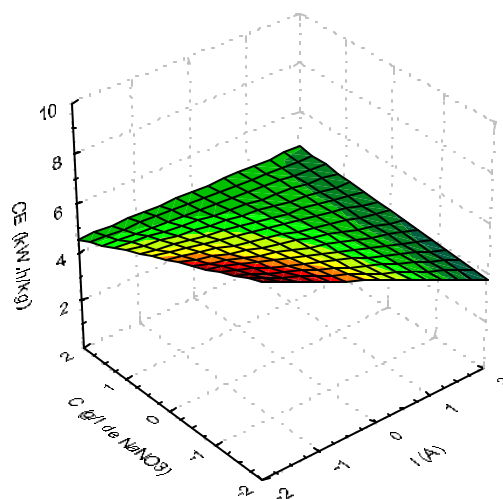
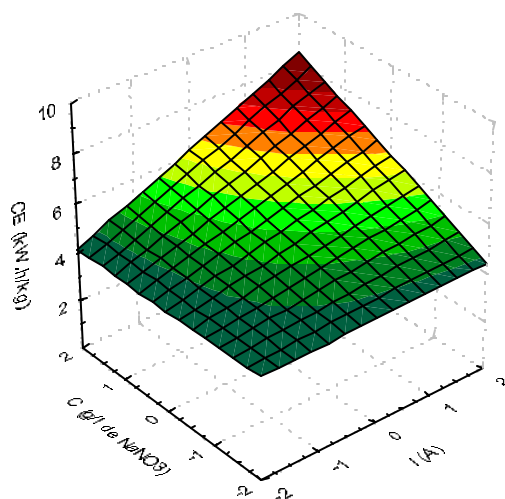


- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e corrente ( $I$ ) utilizando como parâmetro a concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) conservando a vazão constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.11).

Com relação à  $C_{Na}$ , tanto para o menor valor (nível 2) quanto para o maior valor (nível -2), o menor consumo energético é observado para a  $C_{Pb}$  em seu nível máximo (nível 2) bem como para a corrente. Somente quando a  $C_{Na}$  mínima (nível 2) está aliada com a máxima corrente (nível 2) é que o consumo energético é maior do que nos dois casos.

Para a maior concentração do íon chumbo, o consumo energético se apresenta constante com relação à variação do eletrólito suporte e da corrente, respectivamente, nas condições de menor nível de corrente e de maior concentração do eletrólito suporte.

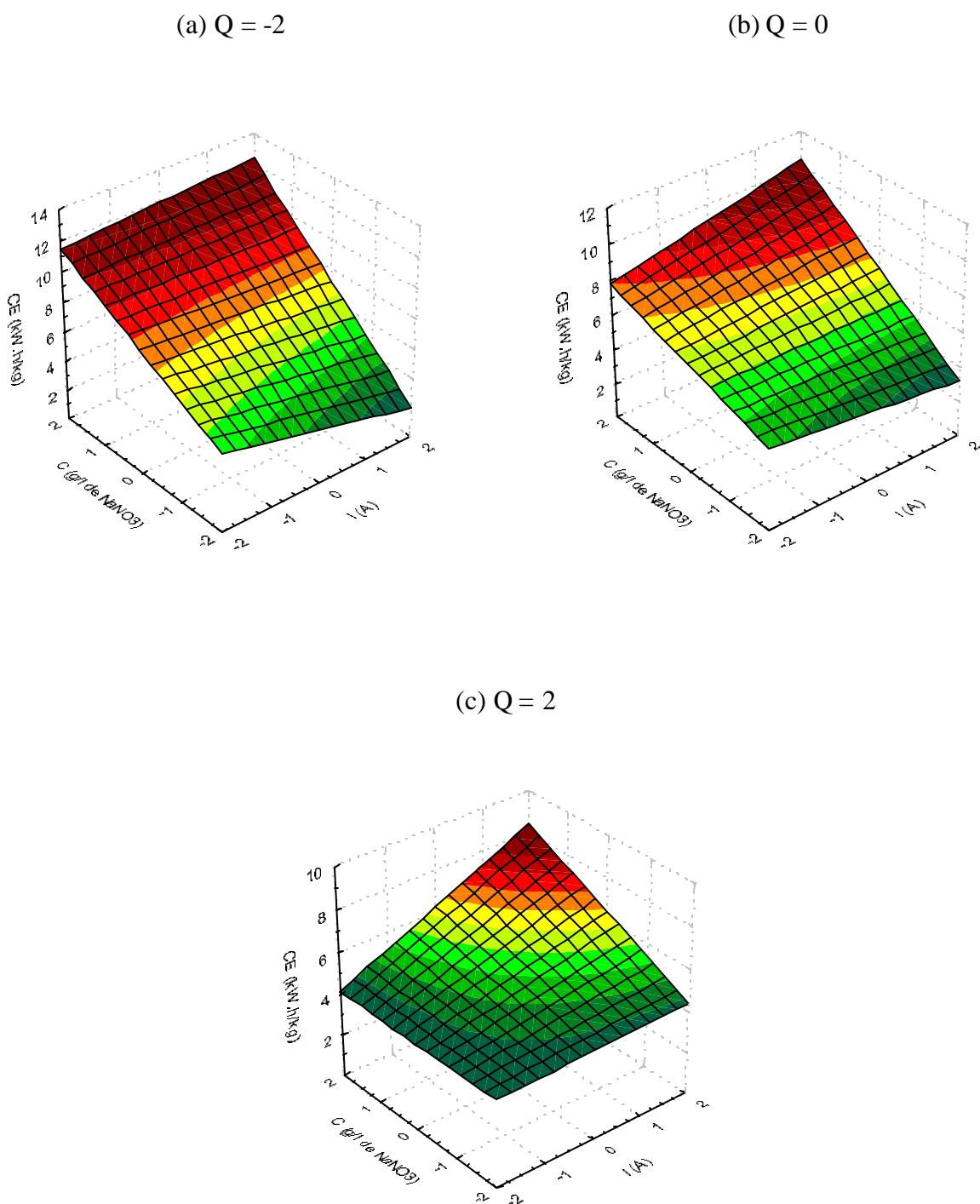
A condição ótima é obtida quando a concentração de nitrato de chumbo assume o seu valor máximo com exceção da condição em que a maior corrente estiver aliada à menor concentração de nitrato de sódio.

FIGURA 4.4.11 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA VAZÃO ( $Q = 2$ )(a)  $C_{Pb} = -2$ (b)  $C_{Pb} = 0$ (c)  $C_{Pb} = 2$ 

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e corrente ( $I$ ) utilizando como parâmetro a vazão ( $Q$ ) conservando a  $C_{pb}$  constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.12).

O consumo energético varia linearmente com a  $C_{Na}$  para as condições de menores vazões. Porém, o consumo energético apresenta-se praticamente constante em função da concentração do eletrólito suporte para a condição de maior vazão, isto é, para situação de menor corrente. Quando é feita uma análise da situação de maior corrente, observa-se que o consumo energético diminui com o aumento do eletrólito suporte. Entretanto, o menor valor do consumo energético é obtido quando a vazão se encontra no seu nível mínimo (nível -2), provavelmente, devido ao melhor contato entre as partículas, facilitando a transferência de cargas.

A condição ótima é obtida quando a vazão assume o seu valor mínimo e uma corrente máxima estiver aliada a maior concentração de nitrato de sódio.

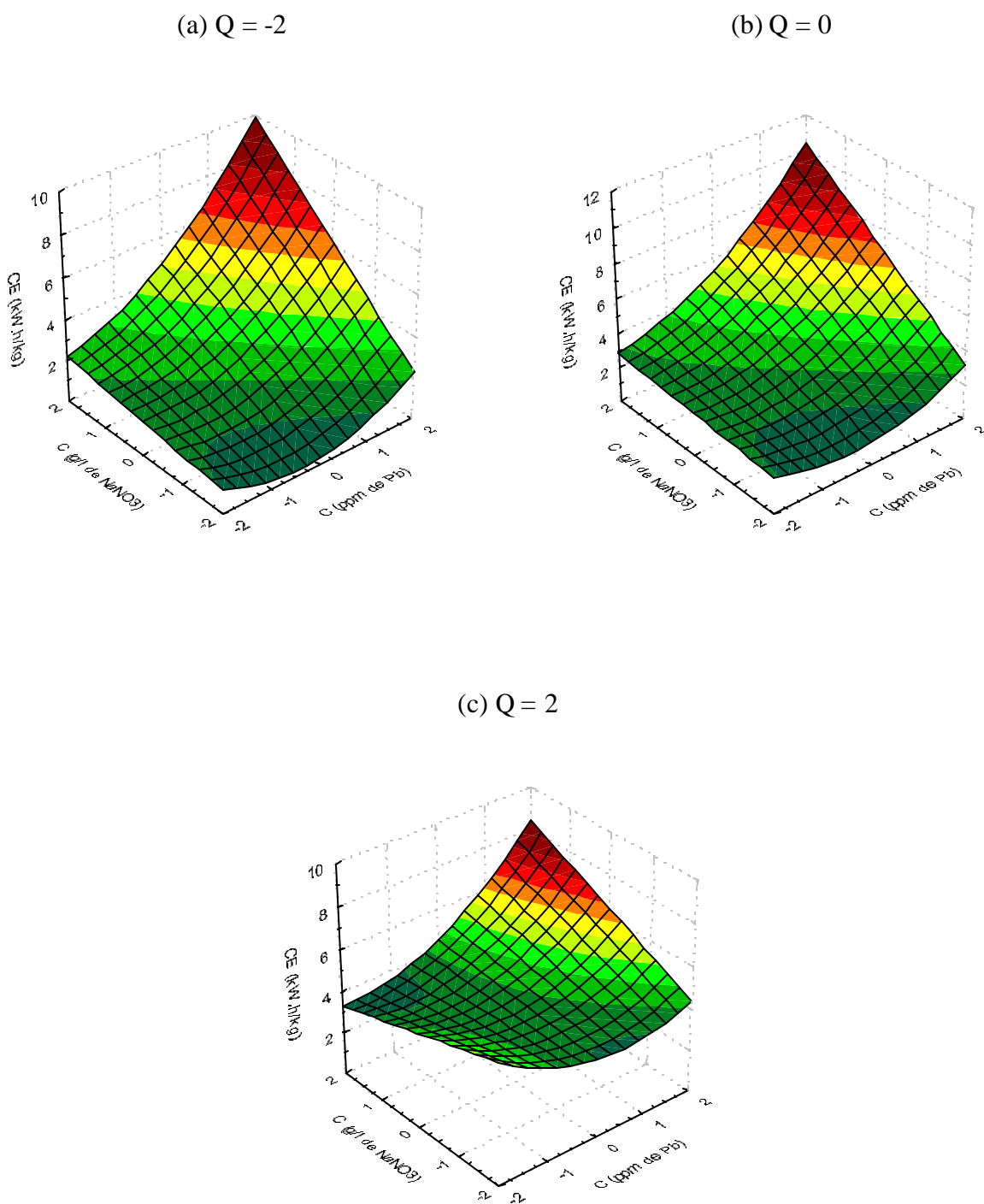
FIGURA 4.4.12 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO ( $C_{pb}=2$ )

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) utilizando como parâmetro a vazão ( $Q$ ) conservando a corrente constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.13).

As três curvas apresentadas na Figura 4.4.13 apresentam comportamento semelhante, independentemente das condições assumidas pela vazão. Ressaltando a Figura 4.4.13 (c), quando a  $C_{Pb}$  assume o seu menor nível (nível -2), a curva do consumo energético apresenta-se praticamente constante com a variação do eletrólito suporte.

O menor valor do consumo energético, tanto para a maior  $C_{Pb}$  (nível 2) como para a menor  $C_{Pb}$  (nível -2), é observado quando a vazão se encontra no seu nível mínimo (nível -2). Provavelmente, este comportamento está relacionado ao favorecimento da condição de transferência de cargas.

Uma condição ótima é obtida para todas as vazões, principalmente as mais baixas.

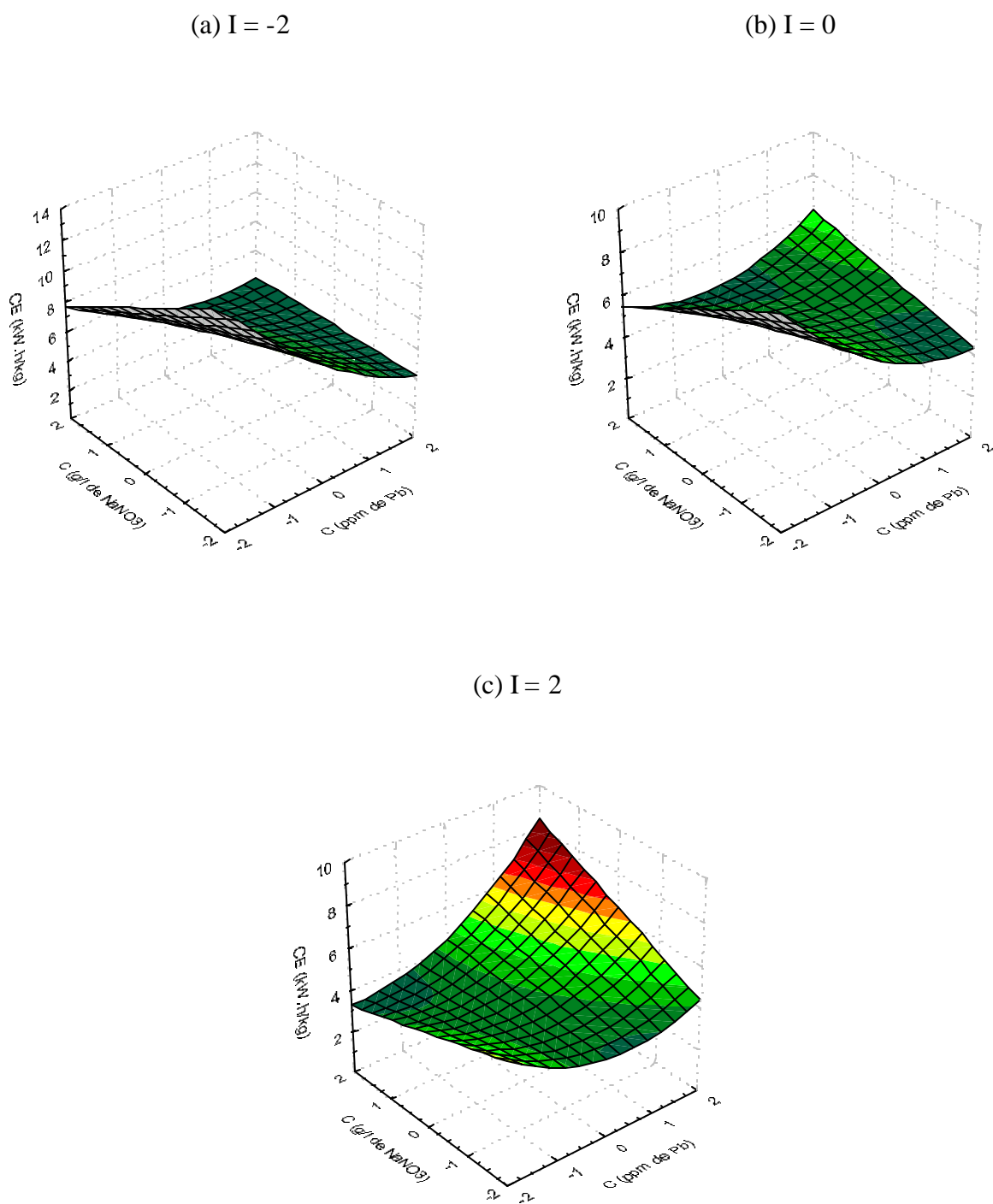
FIGURA 4.4.13 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA CORRENTE ( $I = 2$ )

- ❖ Análise do comportamento do consumo energético em função da concentração do nitrato de sódio ( $C_{Na}$ ) e da concentração do íon chumbo ( $C_{Pb}$ ) utilizando como parâmetro a corrente ( $I$ ) conservando a vazão constante no nível máximo, nível 2 (Figura 4.4.14).

O consumo energético apresenta menor valor quando a corrente assume o seu valor máximo (nível 2), tanto para maior  $C_{Na}$  (nível -2) quanto para a menor  $C_{Na}$  (nível 2), para a situação de menor  $C_{Pb}$ . Provavelmente, este comportamento ocorre devido ao favorecimento da condição de transferência de carga.

Com relação a  $C_{Pb}$  a curva do consumo energético passa sempre por um ponto mínimo. Isto ocorre devido ao termo da  $C_{Pb}$  ser quadrático, na equação (22) obtida para o consumo energético.

A condição ótima é obtida quando se trabalha na condição de maior corrente, [Figura 4.4.14 (c)], com exceção da situação em que a maior  $C_{Pb}$  estiver aliada a menor  $C_{Na}$ .

FIGURA 4.4.14 - CONSUMO ENERGÉTICO PARA VAZÃO ( $Q = 2$ )



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos permitem uma série de conclusões, as quais serão brevemente descritas a seguir:

- A técnica e a metodologia do planejamento composto central mostrou-se bastante útil à medida que permitiu a obtenção de grande quantidade de informações com relativamente poucos pontos experimentais. Através da metodologia das superfícies de respostas, várias informações importantes foram obtidas.

- Os ajustes obtidos tanto para a eficiência de corrente quanto para o consumo energético foram altamente significativos, com concordância satisfatória entre os valores preditos e observados e a distribuição aleatória dos resíduos que parecem flutuar aleatoriamente em torno do valor zero.

- De um modo geral, à medida que se aumentava a concentração de íon chumbo resultava em maiores valores de eficiência de corrente, isto ocorreu porque a taxa de reação aumentava, Figuras 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5, aumentando o processo de redução do chumbo e desta forma aumentava-se a eficiência da corrente o que conseqüentemente resultava em menores valores de consumo energético.

- O aumento da concentração do nitrato de sódio na solução sempre resultou em aumento da eficiência de corrente e diminuição do consumo energético, devido ao aumento dos transportadores de carga.

- Com o aumento da corrente aplicada, até o valor máximo utilizado, observou-se um aumento na eficiência de corrente e diminuição do consumo energético.

- De uma forma geral, o aumento da vazão resultou numa diminuição da eficiência de corrente e aumento do consumo energético. Conclui-se que o aumento da vazão diminuía o tempo de contato entre as partículas e diminuía a área da partícula

disponível para a reação.

Conclui-se também que a reação de redução dos íons chumbo, no reator eletroquímico, estava controlada por um processo misto, isto é, controle por transporte de massa e transferência de cargas, sujeitos à reações paralelas.

Constatou-se que realmente, como citado na literatura, o leito particulado pode apresentar ótima eficiência de corrente, para reações de redução do íon chumbo em soluções diluídas, quando operado em algumas condições particulares.

A melhor condição de operação neste trabalho foi obtida quando se trabalhou com uma concentração de nitrato de chumbo de 1400 ppm. Nesta condição foram obtidos uma **Eficiência de Corrente** de cerca de 80% e um **Consumo Energético** da ordem de  $4,37 \text{ kW.h.kg}^{-1}$ . Somente para efeitos de comparação foi feito o cálculo com os dados da melhor condição de operação obtida neste reator, caso fosse recuperado o metal (chumbo puro), nesse reator. Em reais (R\$) seria obtido o seguinte resultado: o preço da energia segundo a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) para a classe industrial é de R\$98,78/MWh, logo se o CE é de  $4,37 \text{ kW.h.kg}^{-1}$ , o custo energético por quilograma de Pb recuperado no reator é da ordem de R\$ 0,44. Como o preço de venda do chumbo é da ordem de R\$ 3,50/kg, observa-se claramente a vantagem de se recuperar o chumbo, pois em termos de custo é aproximadamente 6,5 vezes mais barato que o comercialmente encontrado. Além do que, não foram considerados os custos do tratamento do efluente com o chumbo nem os custos da sua disposição final.

A condição de limite mínimo de operação foi obtida quando se trabalhou com a menor concentração de nitrato de chumbo (50 ppm), em que a eficiência de corrente obtida foi de 41% e  $7,70 \text{ kW.h.kg}^{-1}$  de consumo energético. Concluindo assim que o reator, utilizado neste trabalho, pode ser utilizado para redução da concentração de chumbo de valores superiores a 1400 ppm para até valores na faixa de 50 ppm. Abaixo desta concentração (50 ppm) verifica-se a necessidade de utilização de etapa de concentração de íons chumbo, como resinas de troca iônica, para se auferir

---

viabilidade econômica para o processo.

## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES

Propõem-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes itens:

- A partir da melhor configuração obtida, realizar estudos de caráter cinético, visando um estudo real da influência da diminuição da concentração de chumbo em solução com o tempo.
- Estudos semelhantes aos aqui desenvolvidos utilizando-se outros metais pesados e outras variáveis como por exemplo, temperatura da solução, forma, tamanho e até mesmo a natureza das partículas que compõem o leito.
- Realização de corridas experimentais com soluções reais advindas de efluentes industriais.
- Selecionar as configurações que produziram as melhores condições de trabalho, em termos de eficiência de corrente, e projetar um reator em maior escala.
- Um estudo de viabilidade econômica da utilização industrial desse equipamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHCAR, J. A. **Planejamento de experimentos em engenharia e indústria.** São Carlos: ICMSC – USP, 1995.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons, N.Y., 1980.
- BARWICK, V. J.; ELLISON, S. L. R.; LUCKING, C. L.; BURN, M. I **Experimental studies of uncertainties associates with chromatographic techniques.** Journal of Chromatography A, 918, 267-276, 2001.
- BERTAZZOLI, R.; RODRIGUES, C. A.; DALLAN, E. J.; FUKUNAGA, M. T.; LANZA, M. R. V.; LEME, R. R.; WIDNER, R. C. **Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, 15, 396-405, 1998.
- BIRD, B. R.; STEWART, W. E. e LIGHTFOOT. **Transport Phenomena.** John Wiley & Sons NY, 1976.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters – An introduction to design, data analysis and model building.** John Wiley & Sons, N.Y., 1978.
- BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical Model – Building and Response Surfaces.** USA, 1987.
- BRACHET, A.; CHRISTEN, P.; GAUVRIT, J. Y.; LONGERAY, R.; LANTÉRI, P.; VEUTHEY, J. L. **Experimental design in supercritical fluid extraction of cocaine from coca leaves.** Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 43, 353-366, 2000.
- BULLETIN OF THE WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2000, 78 (9) **Exposição Ambiental ao Chumbo: Um Problema Global.** Disponível em: <[www.boasaude.com/lib/showDoc.cfm?LibDocID=3859&ReturnCatID=487](http://www.boasaude.com/lib/showDoc.cfm?LibDocID=3859&ReturnCatID=487)> Acesso em 10 mar. 2002.
- CARRENO, G.; SOSA, E.; GONZÁLEZ, I.; PONCE-DE-LEON, C.; BATINA, N.; OROPEZA, M. T. **Anion influence in lead removal from aqueous solution by deposition onto a vitreous carbon electrode.** Eletrochimica Acta, 44, 2633-2643, 1999.
- COEURET, F. **The fluidized bed electrode for the continuous recovery of metals.** Journal of Applied Electrochemistry, 10, 687-696, 1980.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 20**, 18 de junho de 1986.
- EIRAS, S. P.; COSCIONE A. R.; ANDRADE, J. C. **Planejamento experimental e otimização.** Disponível em: <[www.chemkeys.com/bra/md/peeo\\_6/mdoeq\\_1.htm](http://www.chemkeys.com/bra/md/peeo_6/mdoeq_1.htm)> Acesso em 21 dez. 2001.
- GOODRIDGE, F.; VANCE, C. J. **The electrowinning of zinc using a circulating bed electrode.** Electrochemical Acta, 1977, 22, 1073 – 1076, 1976.
- GUEDES, T.A. **Planejamento experimentais na indústria.** Disponível em: <[www.eps.ufsc.br/teses96/guedes/cap3/cap3.htm](http://www.eps.ufsc.br/teses96/guedes/cap3/cap3.htm)> Acesso em 21 jan. 2002.

HADŽISMAJLOVIĆ D. E.; POPOV, K. I.; PAVLOVIĆ M. G. **The visualization of the electrochemical behavior of metal particles in spouted, fluidized and packed beds.** Powder Technology, 86, 145-148, 1996.

HUNG, S. L.; WEN, T. C.; GOPALAN, A. **Application of statistical design strategies to optimize the conductivity of electrosynthesized polypyrrole.** Materials Letters, 55, 165-170, 2002.

JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L. **The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection.** Chemical Engineering Journal, 85, 137-146, 2002.

JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. **Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry.** Electrochimica Acta, 45, 2575-2594, 2000.

KAZDOBIN, K.; SHVAB, N.; TSAPAKH, S. **Scaling-up of fluidized-bed electrochemical reactors.** Chemical Engineering Journal, 79, 203-209, 2000.

LUNDSTEDT T.; SEIFERT E.; ABRAMO L.; THELIN B.; NYSTROM A.; PETTERSEN J.; BERGMAN R. **Experimental design and optimization.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 42, 3-40, 1998.

MARTINS, L. F. O. **Eletrodeposição de Cobre em Silício tipo-n monocristalino.** Florianópolis, 1996. 101 f. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal de Santa Catarina.

MCGINN, A. P. **Why poison ourselves: A precautionary approach to synthetic chemicals.** WWI- Worldwatch Institute/UMA – Universidade Livre da Mata Atlântica 2001.

MONHEMIUS, A. J.; COSTA, P. L. N. **Interactions of variables in the fluidised-bed electrowinning of copper.** Hydrometallurgy, 1, 183-203, 1975.

MURALIDHAR, R. V.; CHIRUMAMILA R. R.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **A response surface approach for the comparison of lipase production by Candida cylindracea using two different carbon sources.** Biochemical Engineering Journal, 9, 17-23, 2001.

NAIDU, G. S. N.; PANDA T. **Application of response surface methodology to evaluate some aspects on stability of pectolytic enzymes from Aspergillus niger.** Biochemical Engineering Journal, 2, 71-77, 1998.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos.** 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

NOWAK, M.; SEUBERT, A. **Application of experimental design for the characterisation of a novel elution system for high-capacity anion chromatography with suppressed conductivity detection.** Journal of Chromatography A, 855, 91-109, 1999.

OLIVE, H.; LACOSTE, G. **Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents. I. Mass transfer in fixed beds of spherical conductive particles.** Electrochimica Acta, 24, 1109-1114, 1979.

OLIVE, H.; LACOSTE, G. **Application of volumetric electrodes to the recuperation of metals in industrial effluents. II. Design of an axial field flow through porous electrodes.** Electrochimica Acta, 25, 1303-1308, 1980.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. Second edition, Chapman and Hall, Londres, 1990.

PONCE DE LEON, C.; PLETCHER D. **The removal of Pb(II) from aqueous solutions using a reticulated vitreous carbon cathode cell – the influence of the electrolyte medium**. *Electrochimica Acta*, 41, 533-541, 1996.

PONTE, H. A. **Fundamentos da Eletrodeposição: Introdução**. Curitiba, 1999. 27 p. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná.

PONTE, M. J. J. S. **Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado**. São Carlos, 1998. 216 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

PONTE, M. J. J. S.; GUBULIN, J.C. **Eletrodeposição de metais pesados em sistemas particulados: uma revisão bibliográfica**. In; XX Encontro sobre Escoamentos em meios Porosos, São Carlos, 1992. *Anais São Carlos, UFSCar*, 1992, p. 669-678.

PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H.A.; GUBULIN, J.C. **Distribuição de sobrepotenciais em um eletrodo de leito fluidizado**. In; XXI Encontro sobre Escoamentos em Meios Porosos, Ouro Preto, 1993. *Anais Ouro Preto*, 1993, p. 103-113.

RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BIZZO, W.; BERTAZZOLI, R. **Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal iron removal**. Elsevier Science Ltd, vol. 34, 13, 3269-3276, 2000.

RAJESHWAR, K.; IBAÑEZ, J. G. **Environmetal Electrochemistry**, 1ª ed., Academic Press, Londres, 1997.

RAMBALI, B.; BAERT, L.; MASSART, D. L. **Using experimental design to optimize the process parameters em fluidized bed granulation on a semi-full scale**, *International Journal of Pharmaceutics*, 220, 149-160, 2001.

ROTTHAUSER, B.; KRAUS, G.; SCHMIDT, P. C. **Optimization of an effervescent tablet formulation containing spray dried L – leucine and polyethylene glycol 6000 as lubricants using a central composite design**. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 46, 85-94, 1998.

SANTOS, Y. S. **Áreas que merecem cuidados – Meio Ambiente**, *Jornal da USP*, 24 a 30 de setembro de 2001. Disponível em: <http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2001/jusp568/caderno/pesquisa03.html>. Acesso em 18 jul.2002.

STORCK, A.; ENRIQUEZ-GRANADOS, M.A.; ROGER, M.; COEURET, F. **The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime – I. Theoretical study**. *Electrochimica Acta*, 27, 293-301, 1982.

STORCK, A.; ENRIQUEZ-GRANADOS, M.A.; ROGER, M.; COEURET, F. **The behaviour of porous electrodes in a flow-by regime – II. Experimental study**. *Electrochimica Acta*, 27, 303-311, 1982.

SILVA, A. P. **Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado**. São Carlos, 1996. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

TECHAPUN, C.; CHAROENRAT, T.; WATANABE, M.; SASAKI, K.; POOSARAN, N. **Optimization of thermostable and alkaline-tolerant cellulase-free xylanase production from agricultural wastw by thermotolerant Streptomyces sp. Ab 106, using central composite experimental design.** Biochemical Engineering Journal, 3615, 1-7, 2002.

THAKUR S.; SAXENA D. C. **Formulation of extruded snack food (gum based cereal-pulse blend): optimization of ingredients levels using response surface methodology.** Lebensm.-Wiss. U. – Technol., 33, 354-361, 2000.

TICIANELI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações.** São Paulo: Editora da USP ,1998.

TORRIANI, S.; GARDINI, F.; GUERZONI, M. E.; DELLAGLIO, F. **Use of response surface methodology to evaluate some variables affecting the growth and acidification characteristics of yoghurt cultures.** Int. Dairy Journal, 6, 625-636, 1996.

VILAR. E. O.; COEURET, F. **Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow.** Electroquímica Acta, 40, 585 – 590, 1995.

XU, W.; DING, P.; YUAN W. **The Behavior of packed bed electrode reactor.** Chemichal Engineering Science, 47, 2307-2312, 1992.

WU, C. F. J.; DING Y. **Construction of response surface designs for qualitative and quantitative factors ,** Journal of Statistical Planning and Inference, 71, 331-348, 1998.



## APÊNDICE I

### FOTOGRAFIA DO REATOR UTILIZADO



## APÊNDICE II

### EQUAÇÕES CORRESPONDENTES ÀS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA EFICIÊNCIA DE CORRENTE

FIGURA		EQUAÇÃO
5.2.1	a	$EC = 47,36 + 4,23.I^2 - 2,09.Q.I - 7,81.Q + 2,93.I$
	b	$EC = 58,93 + 4,23.I^2 - 2,09.Q.I - 3,0.Q + 2,93.I$
	c	$EC = 70,49 + 4,23.I^2 - 2,09.Q.I + 1,80.Q + 2,93.I$
5.2.2	a	$EC = 70,49 + 4,23.I^2 - 2,09.Q.I + 1,80.Q + 2,93.I$
	b	$EC = 61,61 + 4,23.I^2 - 2,09.Q.I + 4,04.Q$
	c	$EC = 52,72 + 4,23.I^2 - 2,09.Q.I + 6,28.Q - 2,93.I$
5.2.3	a	$EC = 56,31 + 4,8.Q.C_{Pb} - 0,91.Q + 7,23.C_{Pb}$
	b	$EC = 60,74 + 4,8.Q.C_{Pb} - 3,0.Q + 7,23.C_{Pb}$
	c	$EC = 75,07 + 4,8.Q.C_{Pb} - 5,08.Q + 7,23.C_{Pb}$
5.2.4	a	$EC = 75,07 + 4,8.Q.C_{Pb} - 5,08.Q + 7,23.C_{Pb}$
	b	$EC = 64,48 + 4,8.Q.C_{Pb} - 2,85.Q + 2,43.C_{Pb}$
	c	$EC = 53,90 + 4,8.Q.C_{Pb} - 0,62.Q + 2,37.C_{Pb}$
5.2.5	a	$EC = 60,60 + 2,24.Q.C_{Na} - 7,65.Q - 1,11.Q_{Na}$
	b	$EC = 74,63 + 2,24.Q.C_{Na} - 2,85.Q - 3,68.Q_{Na}$
	c	$EC = 68,37 + 2,24.Q.C_{Na} - 1,95.Q - 8,48.Q_{Na}$
5.2.6	a	$EC = 68,37 + 2,24.Q.C_{Na} + 6,12.Q - 2,62.Q_{Na}$
	b	$EC = 67,44 + 2,24.Q.C_{Na} + 4,04.Q - 5,56.Q_{Na}$
	c	$EC = 68,37 + 2,24.Q.C_{Na} - 1,95.Q - 8,48.Q_{Na}$
5.2.7	a	$EC = 63,73 + 4,23.I^2 + 5,02.I + 2,43.C_{Pb}$
	b	$EC = 58,93 + 4,23.I^2 + 2,93.I + 7,23.C_{Pb}$
	c	$EC = 54,12 + 4,23.I^2 + 0,84.I + 10,03.C_{Pb}$
5.2.8	a	$EC = 54,12 + 4,23.I^2 + 0,84.I + 10,03.C_{Pb}$
	b	$EC = 56,49 + 4,23.I^2 - 2,09.I + 7,23.C_{Pb}$
	c	$EC = 58,87 + 4,23.I^2 - 5,02.I + 2,43.C_{Pb}$
5.2.9	a	$EC = 44,93 + 4,23.I^2 - 5,86.I.C_{Na} - 1,09.I + 6,28.Q_{Na}$
	b	$EC = 56,49 + 4,23.I^2 - 5,86.I.C_{Na} - 1,09.I + 1,48.Q_{Na}$
	c	$EC = 60,06 + 4,23.I^2 - 5,86.I.C_{Na} - 1,09.I - 3,32.Q_{Na}$
5.2.10	a	$EC = 50,51 + 4,23.I^2 - 5,86.I.C_{Na} - 1,09.I - 5,80.Q_{Na}$
	b	$EC = 58,0 + 4,23.I^2 - 5,86.I.C_{Na} - 3,56.Q_{Na}$
	c	$EC = 60,06 + 4,23.I^2 - 5,86.I.C_{Na} - 1,09.I - 3,32.Q_{Na}$
5.2.11	a	$EC = 69,05 - 4,80.C_{Pb}.C_{Na} - 2,37.C_{Pb} - 5,92.Q_{Na}$
	b	$EC = 64,45 - 4,80.C_{Pb}.C_{Na} + 2,43.C_{Pb} - 3,68.Q_{Na}$
	c	$EC = 59,92 - 4,80.C_{Pb}.C_{Na} + 7,23.C_{Pb} - 1,44.Q_{Na}$
5.2.12	a	$EC = 66,60 - 4,80.C_{Pb}.C_{Na} + 7,23.C_{Pb} + 4,42.Q_{Na}$
	b	$EC = 56,49 - 4,80.C_{Pb}.C_{Na} + 7,23.C_{Pb} + 1,48.Q_{Na}$
	c	$EC = 59,92 - 4,80.C_{Pb}.C_{Na} + 7,23.C_{Pb} - 1,44.Q_{Na}$

### APÊNDICE III

#### EQUAÇÕES CORRESPONDENTES ÀS SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA O CONSUMO ENERGÉTICO

FIGURA		EQUAÇÃO
5.3.1	a	$CE = 7,23 + 0,21.Q.I + 0,71.Q - 1,28.I$
	b	$CE = 4,24 + 0,21.Q.I + 0,4.Q - 0,75.I$
	c	$CE = 2,46 + 0,21.Q.I + 0,18.Q - 0,39.I$
5.3.2	a	$CE = 2,46 + 0,21.Q.I + 0,18.Q - 0,39.I$
	b	$CE = 6,54 + 0,21.Q.I - 0,62.Q + 0,13.I$
	c	$CE = 8,50 + 0,21.Q.I - 1,42.Q + 0,65.I$
5.3.3	a	$CE = 8,16 + 0,34.C_{Pb}^2 - 0,31.Q.C_{Pb} + 0,38.Q - 1,88.C_{Pb}$
	b	$CE = 5,24 + 0,34.C_{Pb}^2 - 0,31.Q.C_{Pb} + 0,80.Q + 0,82.C_{Pb}$
	c	$CE = 2,50 + 0,34.C_{Pb}^2 - 0,31.Q.C_{Pb} + 0,85.Q + 0,26.C_{Pb}$
5.3.4	a	$CE = 2,50 + 0,34.C_{Pb}^2 - 0,31.Q.C_{Pb} + 0,85.Q + 0,26.C_{Pb}$
	b	$CE = 3,29 + 0,34.C_{Pb}^2 - 0,31.Q.C_{Pb} + 0,42.Q + 1,08.C_{Pb}$
	c	$CE = 5,90 + 0,34.C_{Pb}^2 - 0,31.Q.C_{Pb} - 0,38.Q + 1,90.C_{Pb}$
5.3.5	a	$CE = 6,97 - 0,4.Q.Q_{Na} + 1,04.Q + 0,17.Q_{Na}$
	b	$CE = 4,50 - 0,4.Q.Q_{Na} + 0,32.Q + 0,69.Q_{Na}$
	c	$CE = 2,82 - 0,4.Q.Q_{Na} - 0,20.Q + 0,71.Q_{Na}$
5.3.6	a	$CE = 6,75 - 0,4.Q.Q_{Na} - 1,04.Q + 0,77.Q_{Na}$
	b	$CE = 6,54 - 0,4.Q.Q_{Na} - 0,62.Q + 1,29.Q_{Na}$
	c	$CE = 2,82 - 0,4.Q.Q_{Na} - 0,20.Q + 0,71.Q_{Na}$
5.3.7	a	$CE = 2,66 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,54.I.C_{Pb} - 1,59.I - 1,20.C_{Pb}$
	b	$CE = 4,24 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,54.I.C_{Pb} - 1,47.I - 1,34.C_{Pb}$
	c	$CE = 5,82 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,54.I.C_{Pb} - 1,05.I - 1,44.C_{Pb}$
5.3.8	a	$CE = 5,82 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,54.I.C_{Pb} - 1,05.I - 1,44.C_{Pb}$
	b	$CE = 5,18 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,54.I.C_{Pb} - 0,53.I - 0,62.C_{Pb}$
	c	$CE = 4,54 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,54.I.C_{Pb} - 0,01.I + 0,20.C_{Pb}$
5.3.9	a	$CE = 7,78 + 0,26.I.Q_{Na} - 1,61.I - 1,15.Q_{Na}$
	b	$CE = 5,18 + 0,26.I.Q_{Na} - 0,53.I - 0,33.Q_{Na}$
	c	$CE = 5,31 + 0,26.I.Q_{Na} + 0,55.I + 0,47.Q_{Na}$
5.3.10	a	$CE = 7,78 + 0,26.I.Q_{Na} - 0,29.I + 2,07.Q_{Na}$
	b	$CE = 6,53 + 0,26.I.Q_{Na} + 0,13.I + 1,27.Q_{Na}$
	c	$CE = 5,31 + 0,26.I.Q_{Na} + 0,55.I + 0,47.Q_{Na}$
5.3.11	a	$CE = 2,54 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,41.C_{Pb}.C_{Na} + 1,10.C_{Pb} + 1,09.C_{Na}$
	b	$CE = 3,29 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,41.C_{Pb}.C_{Na} + 1,08.C_{Pb} + 0,99.C_{Na}$
	c	$CE = 4,13 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,41.C_{Pb}.C_{Na} + 0,46.C_{Pb} + 0,19.C_{Na}$
5.3.12	a	$CE = 6,23 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,41.C_{Pb}.C_{Na} - 1,70.C_{Pb} - 0,85.Q_{Na}$
	b	$CE = 5,18 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,41.C_{Pb}.C_{Na} - 0,62.C_{Pb} - 0,33.Q_{Na}$
	c	$CE = 4,13 + 0,34.C_{Pb}^2 + 0,41.C_{Pb}.C_{Na} + 0,46.C_{Pb} + 0,19.Q_{Na}$

## APÊNDICE IV

TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE F PARA  $\alpha = 0,1\%$ Percentage points of the  $F$  distribution: upper 0.1% points

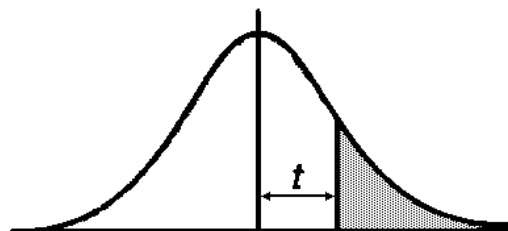
$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	4033*	5000*	5404*	5625*	5764*	5859*	5929*	5981*	6023*	6056*	6107*	6158*	6209*	6235*	6261*	6287*	6313*	6340*	6366*
2	998.5	999.0	999.2	999.3	999.3	999.3	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.4	999.5	999.5	999.5	999.5	999.5	999.5
3	167.0	148.5	141.1	137.1	134.6	132.8	131.6	130.6	129.9	129.2	128.3	127.4	126.4	125.9	125.4	125.0	124.5	124.0	123.5
4	74.14	61.25	56.18	53.44	51.71	50.53	49.66	49.00	48.47	48.05	47.41	46.76	46.10	45.77	45.43	45.09	44.75	44.40	44.05
5	47.18	37.12	33.20	31.09	29.75	28.84	28.16	27.64	27.24	26.92	26.42	25.91	25.39	25.14	24.87	24.60	24.33	24.06	23.79
6	35.51	27.00	23.70	21.92	20.81	20.03	19.46	19.03	18.69	18.41	17.99	17.56	17.12	16.89	16.67	16.44	16.21	15.99	15.75
7	29.25	21.69	18.77	17.19	16.21	15.52	15.02	14.63	14.33	14.08	13.71	13.32	12.93	12.73	12.53	12.33	12.12	11.91	11.70
8	25.42	18.49	15.83	14.39	13.49	12.86	12.40	12.04	11.77	11.54	11.19	10.84	10.48	10.30	10.11	9.92	9.73	9.53	9.33
9	22.86	16.39	13.90	12.56	11.71	11.13	10.70	10.37	10.11	9.89	9.57	9.24	8.90	8.72	8.55	8.37	8.19	8.00	7.81
10	21.04	14.91	12.55	11.28	10.48	9.92	9.52	9.20	8.96	8.75	8.45	8.13	7.80	7.64	7.47	7.30	7.12	6.94	6.76
11	19.69	13.81	11.56	10.35	9.58	9.05	8.66	8.35	8.12	7.92	7.63	7.32	7.01	6.85	6.68	6.52	6.35	6.17	6.00
12	18.64	12.97	10.80	9.63	8.89	8.38	8.00	7.71	7.48	7.29	7.00	6.71	6.40	6.25	6.09	5.93	5.76	5.59	5.42
13	17.81	12.31	10.21	9.07	8.35	7.86	7.49	7.21	6.98	6.80	6.52	6.23	5.93	5.78	5.63	5.47	5.30	5.14	4.97
14	17.14	11.78	9.73	8.62	7.92	7.43	7.08	6.80	6.58	6.40	6.13	5.85	5.56	5.41	5.25	5.10	4.94	4.77	4.60
15	16.59	11.34	9.34	8.25	7.57	7.09	6.74	6.47	6.26	6.08	5.81	5.54	5.25	5.10	4.95	4.80	4.64	4.47	4.31
16	16.12	10.97	9.00	7.94	7.27	6.81	6.46	6.19	5.98	5.81	5.55	5.27	4.99	4.85	4.70	4.54	4.39	4.23	4.06
17	15.72	10.66	8.73	7.68	7.02	6.56	6.22	5.96	5.75	5.58	5.32	5.05	4.78	4.63	4.48	4.33	4.18	4.02	3.85
18	15.38	10.39	8.49	7.46	6.81	6.35	6.02	5.76	5.56	5.39	5.13	4.87	4.59	4.45	4.30	4.15	4.00	3.84	3.67
19	15.08	10.16	8.28	7.26	6.62	6.18	5.85	5.59	5.39	5.22	4.97	4.70	4.43	4.29	4.14	3.99	3.84	3.68	3.51
20	14.82	9.95	8.10	7.10	6.46	6.02	5.69	5.44	5.24	5.08	4.82	4.56	4.29	4.15	4.00	3.86	3.70	3.54	3.38
21	14.59	9.77	7.94	6.95	6.32	5.88	5.56	5.31	5.11	4.95	4.70	4.44	4.17	4.03	3.88	3.74	3.58	3.42	3.26
22	14.38	9.61	7.80	6.81	6.19	5.76	5.44	5.19	4.99	4.83	4.58	4.33	4.06	3.92	3.78	3.63	3.48	3.32	3.15
23	14.19	9.47	7.67	6.69	6.08	5.65	5.33	5.09	4.89	4.73	4.48	4.23	3.96	3.82	3.68	3.53	3.38	3.22	3.05
24	14.03	9.34	7.55	6.59	5.98	5.55	5.23	4.99	4.80	4.64	4.39	4.14	3.87	3.74	3.59	3.45	3.29	3.14	2.97
25	13.88	9.22	7.45	6.49	5.88	5.46	5.15	4.91	4.71	4.56	4.31	4.06	3.79	3.66	3.52	3.37	3.22	3.06	2.89
26	13.74	9.12	7.36	6.41	5.80	5.38	5.07	4.83	4.64	4.48	4.24	3.99	3.72	3.59	3.44	3.30	3.15	2.99	2.82
27	13.61	9.02	7.27	6.33	5.73	5.31	5.00	4.76	4.57	4.41	4.17	3.92	3.66	3.52	3.38	3.23	3.08	2.92	2.75
28	13.50	8.93	7.19	6.25	5.66	5.24	4.93	4.69	4.50	4.35	4.11	3.86	3.60	3.46	3.32	3.18	3.02	2.86	2.69
29	13.39	8.85	7.12	6.19	5.59	5.18	4.87	4.64	4.45	4.29	4.05	3.80	3.54	3.41	3.27	3.12	2.97	2.81	2.64
30	13.29	8.77	7.05	6.12	5.53	5.12	4.82	4.58	4.39	4.24	4.00	3.75	3.49	3.36	3.22	3.07	2.92	2.76	2.59
40	12.61	8.25	6.60	5.70	5.13	4.73	4.44	4.21	4.02	3.87	3.64	3.40	3.15	3.01	2.87	2.73	2.57	2.41	2.23
60	11.97	7.76	6.17	5.31	4.76	4.37	4.09	3.87	3.69	3.54	3.31	3.08	2.83	2.69	2.55	2.41	2.25	2.08	1.89
120	11.38	7.32	5.79	4.95	4.42	4.04	3.77	3.55	3.38	3.24	3.02	2.78	2.53	2.40	2.26	2.11	1.95	1.76	1.54
$\infty$	10.83	6.91	5.42	4.62	4.10	3.74	3.47	3.27	3.10	2.96	2.74	2.51	2.27	2.13	1.99	1.84	1.66	1.45	1.00

\* multiplicar estes valores por 100

FONTE: BOX e DRAPER (1987)

## APÊNDICE V

**TABELA DA DISTRIBUIÇÃO DE  $t$   
DE STUDENT COM  $n$  GRAUS DE  
LIBERDADE**



<b>n</b>	<b>0,4</b>	<b>0,25</b>	<b>0,1</b>	<b>0,05</b>	<b>0,025</b>	<b>0,01</b>	<b>0,005</b>	<b>0,0025</b>	<b>0,001</b>	<b>0,0005</b>
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.326	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

FONTE: BOX et al. (1978)